MIKROCHIMICA ACTA

HERAUSGEGEBEN VON / EDITORIAL BOARD / PUBLIÉ PAR

A. A. BENEDETTI-PICHLER - New York · G. BLIX - Uppsala
C. DUVAL - Paris · F. FEIGL - Rio de Janeiro · J. HEYROVSKÝ - Praha
P. L. KIRK - Berkeley · H. LIEB - Graz · F. A. PANETH - Mainz
F. SCHNEIDER - New York · R. STREBINGER - Wien
C. L. WILSON - Belfast · M. K. ZACHERL - Wien

MITHERAUSGEBER / ASSISTANT EDITORS / RÉDACTEURS ADJOINTS

E. ABRAHAMCZIK - Ludwigshafen/Rhein · H. K. ALBER - Philadelphia
R. BELCHER - Birmingham · N. D. CHERONIS - New York
F. HECHT - Wien · W. KIRSTEN - Uppsala · A. LACOURT - Bruxelles
W. C. McCRONE - Chicago · A. L. THOMPSON - Montreal
PH. W. WEST - Baton Rouge · M. L. WILLARD - State College

SCHRIFTLEITUNG / EDITORIAL OFFICE / RÉDACTEUR EN CHEF

M. K. ZACHERL - Wien

1956

ZEHNTES HEFT

MIT 18 TEXTABBILDUNGEN

ABGESCHLOSSEN AM 18. JUNI 1956

WIEN

SPRINGER-VERLAG

1956

Mikrochim. Acta

Die Zeitschrift

„Mikrochimica Acta"

erscheint zwanglos in Heften, die zu Jahresbänden von etwa 800 Seiten vereinigt werden. Der Preis eines Heftes richtet sich nach seinem Umfang und den jeweiligen Herstellungskosten.

Zur Veröffentlichung gelangen Originalarbeiten aus dem Gebiet der allgemeinen und angewandten Mikrochemie in deutscher, englischer und französischer Sprache, wenn sie nicht mehr als $1^1/_2$ Druckbogen umfassen. Die Reihenfolge der Veröffentlichung richtet sich im allgemeinen nach dem Datum des Eingangs der Manuskripte bei der Redaktion.

Für die Zeitschrift bestimmte Manuskripte aus USA. und Canada sind zu senden an:

Editors of „Mikrochimica Acta", Department of Chemistry, Queens College, Flushing, N. Y., USA. (Dr. A. A. Benedetti-Pichler and Dr. F. Schneider)

Sonstige Manuskripte in englischer Sprache sind zu senden an:

Dr. C. L. Wilson, Department of Chemistry, The Queen's University, Belfast

Manuskripte in französischer Sprache sind zu senden an:

Prof. Clément Duval, Laboratoire de Recherches micro-analytiques de l'E. N. S. C. P., 11, rue Pierre Curie, Paris, 5

Manuskripte in deutscher Sprache sind zu senden an:

Prof. Dr. M. K. Zacherl, Wien, I., Mölkerbastei 5

Geschäftliche Mitteilungen sind zu richten an:

Springer-Verlag, Wien, I., Mölkerbastei 5
Fernsprecher: U 26 5 60 Serie, Telegrammadresse: Springerbuch Wien

Grundsätzlich werden nur Arbeiten angenommen, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind; der Autor verpflichtet sich, diese auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen. Mit der Annahme und Veröffentlichung des Manuskriptes geht das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder auf den Verlag über. Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages nicht gestattet, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme u. ä. von Heften der Zeitschrift, einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus herzustellen.

Fortsetzung auf der III. Umschlagseite

1956 — **Inhaltsverzeichnis** — 10. Heft

Seite

Senise, P., and **Lilia Sant'Agostino.** Determination of Germanium After Extraction by Methyl Isobutyl Ketone. I 1445

Schöniger, W. Fortschrittsbericht über die organische Mikroelementaranalyse 1456

Westland, A. D., and **F. E. Beamish.** The Separation of Rhodium and Iridium on a Microscale 1474

Foreman, J. K. The Microdetermination of Carbon Dioxide, Oxygen, Carbon Monoxide, and Hydrogen in Gaseous Mixtures by the Krogh Method 1481

Inglis, A. S. A Note on the Microdetermination of Chlorine in Organic Compounds 1488

Pietsch, R. Nitratnachweis mit Phenarsazinsäure 1490

Beck, G. Nachweis der Lanthanone mit Dihydroxytartrat 1495

Kolšek, J. Beitrag zur quantitativen Bestimmung der Mutterkornalkaloide auf Papierchromatogrammen 1500

Sozzi, J. A., and **J. B. Niederl.** Lassaigne Test for Carbon 1512

Ziegler, M., und **O. Glemser.** Die gravimetrische Halbmikro-Bestimmung des Palladiums mit Violursäure 1515

Gallo, U., und **E. Mecarelli.** Die Titration in wasserfreiem Medium ... 1518

Ziegler, M., O. Glemser und **E. Preisler.** Die photometrische Mikrobestimmung des Kobalts als Tributylammoniumrhodanid 1526

Stephen, W. I. The Use of the Weisz Ring Oven in Electrographic Analysis 1531

Departamento de Química da Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras da Universidade de São Paulo, São Paulo, Brasil

Determination of Germanium After Extraction by Methyl Isobutyl Ketone. I*

By

Paschoal Senise and **Lilia Sant'Agostino**

With 1 Figure

(Received November 30, 1955)

Colorimetric methods available until recently[1–5] for the determination of germanium, although in general very sensitive, were based on delicate procedures and/or required preliminary separation by distillation from hydrochloric acid in order to prevent interference of a number of ions. Recently *Schneider* and *Sandell*[6] and *Fischer* et al.[7] were able to eliminate prior distillation by separating traces of germanium by extraction with carbon tetrachloride from strong hydrochloric acid solutions. *Ladenbauer, Slama* and *Hecht*[8] report that this procedure may lead to low results due to losses of germanium tetrachloride, and isolate germanium by the continuous extraction of germanium tetrabromide from hydrobromic acid solution with ethyl ether. Both methods, however, make use of extraction only as a means of separation since germanium is transferred back to aqueous solution and determined photometrically with phenylfluorone.

The present study was not confined to the search for an adequate organic solvent for removing minute amounts of germanium from aqueous solutions. It was particularly directed to investigating the possibility of using the organic solution as reacting medium by making the extracted germanium react directly and quantitatively with reagents which would lead to colored organic solutions suitable for absorptiometric measurements. Methyl isobutyl ketone was found to extract germanium very efficiently from hydrochloric acid solutions. The dissolved germanium

* Presented in part at the national meeting of the Sociedade Brasileira para o Progresso da Ciência held in Curitiba, Brazil, November 1953.

tetrachloride can be made to react with molybdate to form germanomolybdic acid and further reduction with an organic reductant, directly in the ketone extract, leads to stable blue solutions. This procedure presents a number of advantages over that in the aqueous phase using the same reagent[2,3]. The method is applicable to the determination of germanium in complex materials such as flue dust. Most of the interfering ions encountered in these materials can be removed by preliminary extraction of the cupferrates with the same solvent.

Apparatus and Solvent

A Beckman spectrophotometer, model DU, and 1-cm Corex cells were used throughout the study.

Commercial methyl isobutyl ketone (Shell) was used after purification and distillation. Purification — when necessary — was accomplished by shaking the ketone with half its volume of concentrated sulfuric acid. After separation of the brown acid layer the solvent was washed with dilute sodium hydroxide solution and with water and was dried over anhydrous sodium sulfate before distillation. B. P. 111–113°.

Experimental

Extraction efficiency. The extraction coefficient was determined by extracting 1.0 ml of the aqueous hydrochloric acid solution with 1.0 ml of methyl isobutyl ketone employing the technique described below. The germanium extracted into the organic phase was determined spectrophotometrically by allowing it to react with ammonium molybdate as indicated in the general procedure outlined below. Evaluation of the germanium content was made by comparison with results obtained from standard germanium solutions which were allowed to react directly with molybdate without prior extraction and in the presence of methyl isobutyl ketone saturated with 7.5 N HCl.

The germanium content was varied from 1 to 50 μg and it was found that in 7.5 N hydrochloric acid solutions extraction was 90 to 95% complete in a single operation. At hydrochloric acid concentrations lower than 7 N extraction efficiency decreased. The increasing of HCl concentration above 8 N led to one single aqueous-organic phase on account of the high solubility of the acid in the ketone.

The total recovery of germanium from 7.5 N HCl solutions was also controlled by employing from one to five ml of the original solution (according to the germanium content). Extraction was performed in three stages, the total volume of ketone collected being 2 to 2.5 ml. Recovery was nearly quantitative in the range studied, i. e., from 0.5 to 10 μg/ml, as shown in Table I.

Table I. Recovery of Germanium from 7.5 N HCl Solutions

Volume taken ml	Ge content μg	Ge found μg
1.0	10.0	9.7, 9.9, 9.8, 10.0, 9.8, 10.0, 10.0, 10.1, 9.9, 10.0
	5.0	5.0, 4.8, 4.9, 5.0, 4.9
2.0	5.0	5.1
3.0	5.0	5.1
5.0	8.0	7.9, 8.0, 8.0, 7.9, 8.0
	5.0	5.0, 4.9, 4.9, 4.8
	2.5	2.5, 2.5*

* 5.0 μg Ge were added to the extracted germanium tetrachloride before performing the reaction with ammonium molybdate, in order to allow the final reading to fall within a more favorable range.

Extraction technique. Ground-stoppered test tubes of various lengths but with diameter not exceeding 15 mm were used. After adding the proper reagents to the aqueous solution and shaking it with the ketone, the organic phase — forming the lighter layer — was removed with the help of an extraction pipet of the type described by *Carlton*[9]. The device used had the lower stem 2 to 4 cm longer than that originally described, to conform with the size of tubes employed, and provided a very convenient and safe means for removing the organic extract and transferring it to another vessel.

The Molybdate Reaction

It is well known that molybdic acids of phosphorus, arsenic, silicon and germanium can be quantitatively extracted from aqueous solutions by a number of solvents, as has been shown in the review by *Wadelin* and *Mellon*[10].

Since methyl isobutyl ketone proved to be an excellent solvent for these heteropoly acids the extract containing germanium tetrachloride was allowed to react with an aqueous solution of ammonium molybdate and germanium was again extracted as germanomolybic acid in the same solvent after acidifying with 60% perchloric acid.

The molybdate concentration was found not to be very critical if a large excess of reagent was used. A volume of 1.5 ml of a 2.5% solution as recommended in the general procedure was successfully employed over the whole range studied.

The amount of 60% perchloric acid can be raised within wide limits without affecting the reaction. It was found convenient to add the acid dropwise until perfect separation of phases was attained. At this point the p_H was approximately 1. Substitution of perchloric acid by sulfuric acid is not recommended since it was found that a clear phase separation

was difficult to obtain with the latter acid. Furthermore the concentration of sulfuric acid cannot be raised beyond a limited range without affecting development of color due to germanomolybdic acid. Hydrochloric acid may also affect formation of germanomolybdic acid but the amount of HCl extracted along with the germanium tetrachloride by the ketone does not interfere.

Direct reduction of germanomolybdic acid in the ketone solution can be performed with the help of some organic reductants. Hydroquinone and ascorbic acid were found suitable for this purpose. The latter however was preferred because a higher sensitivity and better

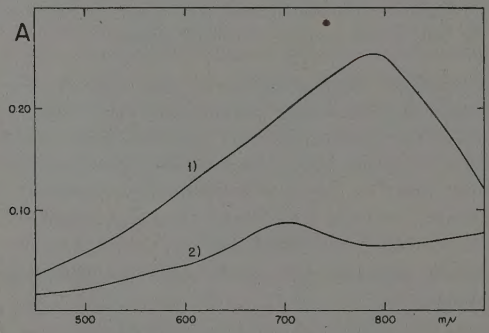


Fig. 1. Absorption spectra of molybdenum blue organic solutions containing 1.0 μg Ge/ml. Reductant employed: *1* ascorbic acid; *2* hydroquinone

stability could be attained. Concentration of reductant is not critical provided an excess is present. It is to be noted that the blue products obtained with these reductants have different absorption spectra (Fig. 1). In both cases however *Beer*'s law is obeyed within a limited concentration range for wave lengths of maximum absorption. When ascorbic acid is used *Beer*'s law applies up to 5 μg germanium per ml. A plot of the data according to *Ringbom*'s method[11] indicated optimum concentration range to be 1 to 2.5 μg Ge/ml. The solubility of ascorbic acid in methyl isobutyl ketone being rather low, a solution of the acid in ethylene glycol was used and ethyl alcohol was employed in order to homogenize the mixture of organic solvents.

The blue color formed when ascorbic acid is used as reductant is extremely stable and not light sensitive. Reproducible readings were obtained even after two or three weeks of exposure to ordinary light at room temperature. Hydroquinone, on the contrary, produces a less stable and somewhat light sensitive color. The intensity of the blue color

decreases on long standing under direct light but the solution regains its original absorptive power by keeping it in the dark.

Interferences. Of the elements extracted by methyl isobutyl ketone from hydrochloric acid solutions, ferric iron, antimony(III), stannous tin and, if in large amounts, zirconium, were found to inhibit color formation in the reaction with molybdate. Vanadate, as well as phosphate and, when in large amounts, arsenate, interfere by reacting with molybdate also leading to a blue color after reduction. It is to be noted that phosphate ions which are extracted from hydrochloric acid solutions only in limited amounts are extracted to a considerably greater extent when germanium is present. Silicate ions are not extracted even if present in very large amounts provided fluoride is absent. The interfering action of fluoride is due to the formation of fluosilicic acid which is extracted by the ketone from hydrochloric acid solutions.

Among non-interfering ions copper, nickel, cobalt, thallium, indium, gallium, titanium, thorium, aluminium, arsenite, tungstate, oxalate, borate, bromide may be mentioned.

Table II. Interference Study

5.0 μg germanium taken in each determination

Interfering ion μg	Volume of solution extracted ml	Ge found μg	Interfering ion μg	Volume of solution extracted ml	Ge found μg
Fe^{+3} 5000	1.0	5.0	PO_4^{-3} 1000 F^- 100	1.0	5.0, 4.9
ZrO^{+2} 2000	1.0	5.0			
Sb^{+3} 1000	1.0	5.0			
VO_3^- 1000	1.0	5.0	SiO_3^{-2} 1000 F^- 100	1.0	5.2, 5.0
F^- 1000	1.0	5.0			
500	1.0	4.9	VO_3^- 1000 AsO_4^{-3} 1000	1.0	5.0
200	1.0	5.0			
100	1.0	4.9, 5.1			
AsO_4^{-3} 1000	1.0	4.8, 5.0, 5.1	PO_4^{-3} 1000 AsO_4^{-3} 1000	1.0	5.1
1000	5.0	5.0			
100	5.0	5.1	SiO_3^{-2} 2700 F^- 100 Fe^{+3} 100	1.0	4.9
PO_4^{-3} 5000	5.0	5.0			
2000	2.0	5.0			
1000	1.0	5.0	Fe^{+3} 500 Sb^{+3} 100 Sn^{+2} 100 Cl^- x	2.0	4.9, 5.0
500	5.0	5.1, 4.9			
200	5.0	5.0			

A preliminary treatment of the sample solution in sulfuric acid medium with cupferron and extraction of the cupferrates with methyl isobutyl ketone eliminates ferric iron, zirconium, antimony, tin, vanadate and a number of other ions that may be found in complex materials.

No losses of germanium were observed through the extraction of cupferrates even when moderate concentrations of chloride ions were present. Determinations performed with 1.0 ml of sample solution containing 5.0 μg Ge and 500 μg Cl^- led to excellent results.

Interference of arsenate ions is overcome by reduction to arsenite. Phosphates are removed by previous precipitation with zirconyl nitrate. Fluoride ions do not interfere if considerable amounts of aluminium salts are added. It should be mentioned, however, that when silicates are present in large excess over fluoride ions emulsions are formed at the interface which may render the separation of phases very difficult. This inconvenience is minimized by simply adding a few drops of a saturated sodium perchlorate solution or is avoided by centrifuging.

The results of a number of experiments show that the proposed treatments afford satisfactory elimination of all mentioned interferences, as it can be seen from Table II.

Special Solutions

Ammonium molybdate solution. Prepare freshly a 2.5% solution of $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4\,H_2O$ by dissolving the salt in warm water.

Standard germanium solution (stock solution), 1 mg Ge per ml. Dissolve 0.1441 g of pure GeO_2 in a minimum volume of 0.1 M sodium hydroxide and just acidify with dilute sulfuric acid. Dilute to 100 ml.

Standard germanium solution (working solution). Prepare freshly by proper dilution of stock solution.

Ascorbic acid solution. Prepare freshly a 10% solution in ethylene glycol.

Cupferron solution. Prepare freshly a saturated aqueous solution.

Zirconyl nitrate solution. Prepare a 2.5% aqueous solution of $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2\,H_2O$ in 1 : 15 sulfuric acid.

Sodium hydrogen sulfite solution. Prepare freshly a saturated aqueous solution.

Sodium perchlorate solution. Use a saturated aqueous solution.

Aluminium chloride solution. Use a saturated aqueous solution.

Recommended General Procedure

1. Transfer 1.0 ml of the slightly acidified sample solution, which should preferably contain 5 to 20 μg Ge, to a ground-stoppered test tube. Add two drops of concentrated sulfuric acid (about 0.1 ml) and 0.1 ml

of cupferron solution. Add 0.5 ml of methyl isobutyl ketone and shake. Wait a few seconds for phase separation. If any emulsion forms at the interface, add one or two drops of saturated sodium perchlorate solution and tap the tube gently without shaking; or alternatively centrifuge for a few seconds. Remove the ketone layer with an extraction pipet and discard it. Repeat extraction with three more additions of ketone using about 0.5 ml each time.

2. To the aqueous solution remaining from the preceding step add 1.0 ml of methyl isobutyl ketone and 2.0 ml of concentrated hydrochloric acid ($D = 1.18$). Shake vigorously. Wait a few seconds to allow for phase separation and remove the colourless organic layer, transferring it to another ground-stoppered test tube. Repeat extraction twice by adding 0.7 ml of ketone each time to the aqueous solution, no more hydrochloric acid being needed.

3. To the combined extracts from step 2 add 1.5 ml of ammonium molybdate solution. Shake gently. Add dropwise with occasional shaking about 0.5 ml of 60% perchloric acid. After separation of phases remove the light yellow ketone layer and transfer it to a 10-ml volumetric flask. Repeat extraction twice with about 0.5 ml of ketone each time but with no further addition of acid.

4. Add to the total extract collected in the volumetric flask 2 ml of ethylene glycol solution of ascorbic acid. Swirl gently. Make up to the mark with ethyl alcohol. Shake and heat the flask for five minutes at 60° in a water bath. Allow to cool to room temperature (approximately fifteen minutes) and read transmittance at 785 mμ against a blank run with all the reagents.

If the sample solution contains less than 5 μg of germanium per ml take 2.0 to 5.0 ml instead of 1.0 ml and increase in a corresponding proportion the volumes of cupferron solution as well as of hydrochloric acid taken in steps 1 and 2 respectively. An additional extraction with 0.5 ml of ketone in step 1 is advisable.

If phosphate, arsenate or fluoride ions are present proceed as follows:

Phosphate present. Before bringing the slightly acidic original solution to a definite volume, add dropwise to the volumetric flask approximately 0.2 ml of zirconyl nitrate solution per mg PO_4^{-3} present. Shake gently. Make up to the mark and heat for five minutes in a water bath, not above 70°. Allow to stand for thirty minutes at room temperature. Pipette out an aliquot from the supernatant solution and proceed as described. In order to eliminate excess zirconium one additional extraction in step 1 may be necessary. Too great an excess of zirconyl nitrate should possibly be avoided.

Arsenate present. After completing step 1 add approximately 0.1 ml of saturated hydrogen sulfite solution per ml of solution to be reduced

and 1 drop of a very dilute iodine-iodide solution (iodine normality approximately 0.001 N). Heat for five minutes in a water bath at about 80°. Allow to cool and carry out the subsequent steps as usual.

Fluoride present. Add 0.1–0.2 ml of a saturated aluminium chloride solution per ml of sample solution in step 2 and extract as indicated. On account of the large concentration of chloride ions the volume of hydrochloric acid added in this step can be reduced from 2.0 to 1.8 ml per ml of aqueous solution. If relatively high concentrations of fluoride are present the amount of aluminium chloride added should be increased. It is advisable to add solid salt so as to practically saturate the solution.

Determination of Germanium in Complex Materials

The method described above is well suited for the determination of small amounts of germanium in flue dust and other materials. Mixtures prepared to simulate flue dust were analyzed with satisfactory results. The method is being employed in routine flue dust analysis. Two examples are given below referring to determinations of germanium in two synthetic mixtures (Table III). In all determinations approximately 0.1 g of sample were fused in a nickel crucible, with about 0.4 g of sodium hydroxide, over the flame of a Bunsen burner during about 5 minutes.

The melt was disintegrated by hot water and the contents transferred to a 25-ml volumetric flask. 12 N sulfuric acid was carefully added to dissolve the material. After making up to volume, the solution obtained was found to be approximately 0.4 N in sulfuric acid. Aliquots of 5.0 ml were taken.

Table III. Determination of Germanium in Two Synthetic Mixtures
Ge content: 0.040%

Approxim. % composition of constituents common to both mixtures			% composition of non-common constituents	
			Mixture 1	Mixture 2
SiO_2 39	MoO_3 < 1		F^- 2.9	As_2O_3 0.8
Fe_2O_3 24	CuO < 1		P_2O_5 1.0	SnO_2 1.5
Al_2O_3 18	CdO < 1			V_2O_5 1.5
CaO 2	Ag_2O < 1		% Ge found	
ZnO 2	NiO < 1		1	2
MgO 2	PbO < 1			
Sb_2O_3 1	MnO_2 < 1		0.040	0.040
TiO_2 1	Cr_2O_3 < 1		0.038	0.040
			0.040	0.039

Remarks

The efficiency of the extraction affords a means of concentrating germanium from very dilute solutions thus allowing the determination

over a wide range of concentration with essentially the same degree of accuracy. As has been shown, aliquots of one to five ml of the sample solutions were used, and were extracted by collecting approximately an equal volume of solvent in every case, independent of the volume of aqueous solution. Further observations have shown that with this technique even larger volumes of sample solution could be taken provided the diameter of the extraction tube was kept small so as always to obtain approximately the same volume of organic phase. The sensitivity of the method can thus be considerably increased and small weights of samples can be used when germanium is to be determined in complex materials. Furthermore since silicate is not extracted from strong hydrochloric acid solutions, a preliminary separation of silicon is not necessary when germanium is determined in mineral or any silicon-containing materials. In this study samples containing up to 50% SiO_2 were analysed. Precipitates or other solid particles do not affect extraction. Emulsions, as already pointed out, are conveniently destroyed by centrifuging. These features contribute to shorten considerably the overall time of operation. In the analysis of flue dusts it was shown that duplicate determinations can be completed in 3 to $3^1/_2$ hours. It is to be noted that the extraction technique described favours the use of low density solvents which are generally avoided when separatory funnels are employed.

A number of solvents were tried in the extraction of germanium from hydrochloric acid solutions including n-butyl and isobutyl alcohols, isopropyl ether, ethyl acetate, amyl acetate, cyclohexanol, cyclohexanone, benzene, methyl isobutyl carbinol, methyl isopropyl ketone. Although partial extraction was observed in some cases, no solvent showed extracting properties comparable to methyl isobutyl ketone with the exception of methyl isopropyl ketone, which seems to be as efficient as the former. Since this solvent was available only in small amounts in the laboratory, the possibility of its application was not thoroughly investigated.

From a standpoint of general interest it should be mentioned that the enhanced extractability of phosphate ions from hydrochloric acid solutions in the presence of germanium recalls a phenomenon reported and discussed by *Feigl*[12] on the extraction of phosphoric acid by ether and by isopropyl ether from solutions containing hydrochloric acid in the presence of ferric salts.

Attempts were made to separate phosphate by precipitation with zirconyl chloride after extraction of cupferrates. The presence of precipitated zirconyl phosphate did not affect the separation of phases in step 2 of the general procedure. However, in spite of the addition of gelatin[13], quantitative separation was not obtained because of the high acidity of the hydrochloric acid solution. Arsenate ions, which can be precipitated with zirconyl salts, are not separated by this means even in the presence

of phosphate. The reduction by sulfurous acid catalysed by the iodine-iodide system was found to be the best way to transform arsenate into arsenite, provided peroxide-free ketone is employed. The generally recommended reduction with hydrazine sulfate—perhaps because of the slow rate of reaction—did not produce good results.

Aqueous procedures using the molybdate reaction for the determination of germanium are very much dependent on the conditions of the experiments. Acidity is very critical in the formation of germanomolybdic acid as well as in the reduction to molybdenum blue. Concentration of reductant must be carefully controlled as well as time of standing of the reduced solution before taking absorptiometric readings because of slow increase of color on standing.

As has been shown, these difficulties are not encountered in the method described in this study and it should be added that the clear separation of germanomolybdic acid by extraction obviates reduction of excess molybdate as is often necessary in procedures in the aqueous phase.

Acknowledgment

The work reported in this paper originated in a study submitted to this laboratory by the "Centro Técnico de Aeronautica", São José dos Campos (S. Paulo), Brazil. A fellowship of this institution to one of the authors (L. S.) is gratefully acknowledged.

Summary

The extractability of germanium from 7.5 N hydrochloric acid solutions by methyl isobutyl ketone has been studied and applied to the separation of small amounts of this element. The extracted germanium tetrachloride reacts with ammonium molybdate. The germanomolybdic acid formed dissolves in the organic phase where it is directly reduced with ascorbic acid. Very stable blue solutions are obtained. A number of interfering ions are separated by preliminary extraction of the cupferrates with the same solvent. Phosphate ions are removed by previous precipitation with zirconyl nitrate. Arsenate is reduced to arsenite and indirect interference of fluoride is avoided by addition of aluminum chloride. The extraction technique employed is very simple and the method is applicable to the determination of germanium in flue dusts and other complex silicon materials without previous separation of silicon.

Zusammenfassung

Die Extrahierbarkeit von Germanium aus 7,5-n Salzsäure mit Methylisobutylketon wurde untersucht und auf die Abtrennung kleiner Mengen dieses Elementes angewendet. Das extrahierte Germaniumtetrachlorid reagiert mit Ammoniummolybdat. Die entstehende Germaniummolybdän-

säure löst sich in der organischen Phase und wird dort unmittelbar mit Ascorbinsäure reduziert. Man erhält hierbei sehr stabile blaue Lösungen. Eine Reihe störender Ionen wird durch vorhergehende Extraktion der Cupferronate mit dem gleichen Lösungsmittel entfernt. Phosphationen werden vorher mit Zirkonylnitrat ausgefällt. Arsenat wird zu Arsenit reduziert. Indirekte Störung durch Fluorid vermeidet man durch Zugabe von Aluminiumchlorid. Das angegebene Extraktionsverfahren ist sehr einfach und die Methode zur Bestimmung von Germanium in Flugstaub und anderen komplexen Siliciummaterialien ohne vorherige Abtrennung des Siliciums verwendbar.

Résumé

Etude de la possibilité d'extraction du germanium de solutions chlorhydriques acides 7,5 N par la méthylisobutylcétone et application à la séparation de petites quantités de cet élément. Le tétrachlorure de germanium ainsi extrait réagit sur le molybdate d'ammonium. L'acide germanomolybdique formé se dissout dans la phase organique dans laquelle il est directement réduit par l'acide ascorbique. On obtient des solutions bleues très stables. Un certain nombre d'ions gênants sont séparés par une extraction préalable de cupferronates dans le même solvant. Les ions phosphoriques sont éliminés par précipitation préalable par le nitrate de zirconyle. Les arséniates sont réduits en arsénites. La perturbation indirecte des fluorures est évitée par addition de chlorure d'aluminium. La technique d'extraction utilisée est très simple et la méthode est applicable à la détermination du germanium dans les poussières de foyers ou autres substances siliciées complexes sans séparation préalable du silicium.

Literature

[1] *A. G. Hybbinette* and *E. B. Sandell*, Ind. Eng. Chem., Analyt. Ed. **14**, 715 (1942).

[2] *R. E. Kitson* and *M. G. Mellon*, Ind. Eng. Chem., Analyt. Ed. **16**, 128 (1944).

[3] *D. F. Boltz* and *M. G. Mellon*, Analyt. Chemistry **19**, 875 (1947).

[4] *H. Newcombe*, *W. A. E. McBryde*, *J. Bartlett* and *F. E. Beamish*, Analyt. Chemistry **23**, 1023 (1951).

[5] *H. J. Cluley*, Analyst **76**, 523 (1951).

[6] *W. A. Schneider* and *E. B. Sandell*, Mikrochim. Acta [Wien] **1954**, 263.

[7] *W. Fischer*, *W. Harre*, *W. Freese* and *K. G. Hackstein*, Angew. Chem. **66**, 165 (1954).

[8] *Inge-Maria Ladenbauer*, *O. Slama* and *F. Hecht*, Mikrochim. Acta [Wien] **1955**, 118.

[9] *J. K. Carlton*, Analyt. Chemistry **22**, 1072 (1950).

[10] *C. Wadelin* and *M. G. Mellon*, Analyt. Chemistry **25**, 1668 (1953).

[11] *G. H. Ayres*, Analyt. Chemistry **21**, 652 (1949).

[12] *F. Feigl*, Chemistry of Specific, Selective and Sensitive Reactions. New York: Academic Press. 1949. p. 158.

[13] *F. Feigl*, l. c. p. 487.

Aus dem Mikroanalytischen Laboratorium der pharmazeutischen Abteilung der Sandoz A. G., Basel, Schweiz

Fortschrittsbericht über die organische Mikroelementaranalyse*

Von

W. Schöniger

(Eingelangt am 18. Januar 1956)

In den letzten Jahren erschien eine sehr große Anzahl von Arbeiten mikrochemischen Inhalts, über die, soweit sie sich mit der organischen Mikroelementaranalyse befassen, im folgenden kurz zusammenfassend berichtet werden soll.

Nieuwenburg[1] berichtet über die Mikroanalyse, ihre Gegenwart und Zukunft und gibt in dieser Arbeit einen Überblick über die qualitative und quantitative Analyse. *Zacherl*[2] weist auf die Einflüsse hin, die die Mikrochemie auf die analytische Forschung ausübt und *Beal*[3] spricht in einem Artikel, der für jeden Analytiker lesenswert ist, allgemein über die analytische Chemie der letzten Jahrzehnte und über die Aufgaben der Zukunft. *Gillis*[4] referiert zusammenfassend über die Ultramikrochemie, *Lévy*[5] über neuere Fortschritte und Möglichkeiten der organischen quantitativen Mikroanalyse unter Berücksichtigung der von ihm entwickelten Verfahren und *Schöniger*[6] gibt einen Überblick über die Schnellmethoden im organischen Mikrolaboratorium. *Ingram*[7] teilt weitere Ergänzungen zur Schnellverbrennung im leeren Rohr mit und gibt Arbeitsvorschriften für die C-, H-, N-, Halogen- und Schwefelbestimmung nach dieser Methodik. *Smith*[8] berichtet zusammenfassend über die feuchte Veraschung von organischem Material unter Verwendung heißer konz. Perchlorsäure; *Nógrády*[9] schlägt vor, an Stelle eines Gemisches von Schwefelsäure und Salpetersäure, das beim Lagern nicht beständig ist, Schwefelsäure und Kaliumnitrat in Tablettenform zur nassen Veraschung zu verwenden. In zwei Arbeiten[10,11] wird über die Erfahrungen mit mikrochemischen Methoden im Unterricht berichtet.

---

* Literatur von 1952 bis 1955 berücksichtigt.

Waagen und Laboratorium

Die Mettlerwaage, eine nach neuem Prinzip arbeitende Mikrowaage, wurde von zwei verschiedenen Seiten einer Überprüfung unterzogen. Dabei kommen sowohl *Lashof* und *Macurdy*[12] als auch *Matsumura* und *Oota*[13] zu dem Ergebnis, daß diese Waage ohne weiteres in der täglichen Praxis verwendet werden kann. Die Einflüsse von Temperatur und Luftfeuchtigkeit auf die Reproduzierbarkeit von Wägungen wurden von *Waber* und *Sturdy*[14] untersucht, die mit einer Ainsworthwaage arbeiteten. *Pfundt*[15] berichtet über seine Erfahrungen mit der reiterlosen Mikrowaage von Sartorius. Bei dieser Waage umfaßt die Projektionsskala den Bereich von 1 mg, alle anderen Gewichte werden in der üblichen Weise von außen her automatisch aufgelegt. Eine besondere Vorrichtung gestattet das Herausführen der linken Waagschale zum Auflegen des Wägegutes bei geschlossenem Gehäuse. Über analytischen Waagenbau im allgemeinen wird von *Davies*[16] zusammenfassend referiert, *Hodsman*[17] gibt eine Übersicht über den heutigen Stand der Konstruktion mikrochemischer Waagen unter besonderer Berücksichtigung der Entwicklung in den letzten 5 Jahren. *Kuck* und Mitarbeiter[18,19] berichten über ihre Erfahrungen mit einer Quarzfadenmikrowaage, die bei einer maximalen Belastungsmöglichkeit von 5 g mit einer Genauigkeit von $\pm 1\,\mu g$ zu wägen gestattet. *Gorbach*[20] beschreibt ausführlich die von ihm entwickelte Mikrotorsionswaage mit einer Belastbarkeit von 2 g, wobei eine Genauigkeit von $\pm 10\,\mu g$ erzielt werden kann, *Graham*[21] gibt nähere Details über eine von ihm konstruierte Mikrotorsionswaage. *Asbury* und Mitarbeiter[22] beschreiben eine robuste Ultramikrowaage. Eine Quarzfadentorsionswaage, die sicher in einem Aluminiumblock aufgehängt ist, gestattet es, Proben unter $700\,\mu g$ mit einer Genauigkeit von $\pm 0{,}04\,\mu g$ zu wägen.

Ein vibrationsfreier Wägetisch wird von *Gysel* und *Strebel*[23] beschrieben. Eine schwere Tischplatte ruht auf vier Spezialfedern, die in Stopfbuchsen, die mit einer bitumenartigen Dämpfungsmasse gefüllt sind, gehaltert werden. *Benedetti-Pichler*[24] schreibt ausführlich über die erforderlichen Maßnahmen, um höchste Präzision in der Bestimmung von Gewichtsänderungen mit einer gegebenen Waage zu erreichen. *Gysel*[25] berichtet über unbewußte und bewußte Schätzungsanomalien beim Wägen und deren Auswirkungen auf die Genauigkeit von Mikroanalysen an Hand einer langjährigen Untersuchung und kommt zu interessanten Ergebnissen. Von Arbeiten allgemeinen Inhalts seien noch die von *Schachat* und *Savell*[26], die über einen kreisförmigen Rechenschieber berichten, erwähnt, ebenso wie der Nomograph zum Berechnen der Resultate von *Ito* und *Takahashi*[27] und der Rechenschieber zum Aufsuchen des optimalen Gewichtes der einzuwiegenden Probe bei der Mikro-C-H-Bestimmung nach *Thompson*[28].

Kohlenstoff-Wasserstoff-Bestimmung

Von den sehr zahlreichen Arbeiten über die C-H-Bestimmung seien die folgenden, die sich mit der klassischen Verbrennungsmethode, wie sie *Pregl* eingeführt hat, und deren Modifikationen beschäftigen, erwähnt. *Wurzschmitt*[29] berichtet in einem zusammenfassenden Artikel über die C-H-Bestimmung ohne Bleidioxyd, *Lévy*[30] beschreibt einen Universalautomaten und in einer zweiten Arbeit[31] die Ausführung der automatischen C-H-Bestimmung, wobei er an Stelle des Bleidioxyds Mangandioxyd zur Absorption der Stickoxyde verwendet. Schnellmethoden für die C-H-Bestimmung werden von *Korshun* und Mitarbeitern[32] studiert, *Sakamoto*[33] berichtet ebenfalls über eine automatische Verbrennungsapparatur. *Fedossejew* und *Pawlenko*[34] verbrennen C-, H-, O-, N- und S-haltige organische Verbindungen in Gegenwart von Katalysatoren. Die Einwaage wird mit geglühtem Cr_2O_3 überschichtet, Schwefel und Halogene werden an einer auf zirka 650 bis 750° C erhitzten, 100 mm langen Silberschicht quantitativ zurückgehalten. Hohe Halogengehalte geben allerdings schlechtere Resultate. *Hirooka*[35] verwendet an Stelle der *Pregl*schen Rohrfüllung auf Bimsstein niedergeschlagenes Vandiumpentoxyd. *de Vries* und *van Dalen*[36] berichten über ihre Erfahrungen mit der Verbrennung im leeren Rohr nach *Belcher* und *Spooner*[37]. Eine Möglichkeit, C, H und F gleichzeitig zu bestimmen, wird von *Gelman* und *Korshun*[38] beschrieben. Man verbrennt im Quarzrohr im Sauerstoffstrom, wobei die Substanz mit 50 bis 200 mg Magnesiumoxyd, das ebenfalls gewogen wird, überschichtet wird. C und H werden wie üblich bestimmt, das Fluor wird im Moment der Zersetzung an Magnesiumoxyd gebunden und durch Rückwägung des Quarzschiffchens spezieller Konstruktion nach beendeter Verbrennung bestimmt. Eine gleichzeitige C- und F-Bestimmung wird von *Freier* und Mitarbeitern[39] beschrieben, bei der auch hochfluorierte Verbindungen einwandfreie Resultate liefern. *Belcher*[40] bestimmt den C- und H-Gehalt organischer Fluorverbindungen nach *Friedrich; Throckmorton* und *Hutton*[41] füllen einen Teil des Verbrennungsrohres mit Magnesiumoxyd-Kügelchen, die sämtliche Fluorverbindungen, auch SiF_4 zurückhalten sollen. *Bodenheimer* und *Goldstein*[42] weisen darauf hin, daß bei Verwendung von Bleidioxyd bei der Analyse fluorhaltiger Verbindungen darauf zu achten ist, daß dieses zwar den Fluorwasserstoff adsorbiert, wobei jedoch für 6 F 1 Mol Wasser in Freiheit gesetzt wird und deshalb für die Berechnung des Wasserstoffgehaltes eine Korrektur anzubringen ist. Nach *Sirotenko*[43] kann der Zusatz von $K_2Cr_2O_7$ bzw. V_2O_5 bei der Analyse organischer Verbindungen, die Alkalimetalle enthalten, entfallen, wenn mindestens ein Äquivalent Schwefel vorhanden ist. Er empfiehlt daher den Zusatz von Kaliumperoxydisulfat. Eine gleichzeitige C-, H- und S-Bestimmung wird von

Oda und Mitarbeitern[44] beschrieben. *Korshun* und Mitarbeiter[45] berichten über eine Schnellmethode zur gleichzeitigen C- und P-Bestimmung in organischen Substanzen, die C, H, O, N und P enthalten. Die Verbrennung erfolgt im raschen Sauerstoffstrom, das entstandene P_2O_5 wird auf gereinigten Bimssteinkörnern, mit denen die Einwaage im Quarzbecher überschichtet wurde, aufgefangen und durch Differenzwägung bestimmt. *Klimova* und Mitarbeiter[46] berichten über Methoden zur gleichzeitigen Bestimmung von C, H und P bzw. Si. Die Methoden beruhen auf einem ähnlichen Prinzip, wie die eben beschriebene. *Kautsky* und Mitarbeiter[47] geben eine ausführliche Beschreibung einer gravimetrischen Halbmikromethode für die gleichzeitige C-, H-, Si- und Halogenbestimmung flüchtiger und gasförmiger, siliciumorganischer Verbindungen. Das bei der Verbrennung entstandene SiO_2 wird an einem Platinkontakt niedergeschlagen, Halogene werden auf feinverteiltem Silber zurückgehalten, C und H werden in der üblichen Weise bestimmt. Für die Analyse organischer Zinnverbindungen empfehlen *Colaitis* und *Lesbre*[48] eine Rohrfüllung, die aus Silberbimsstein und einer Mischung von Kupferoxyd und Silbervanadat besteht.

Mehrere Arbeiten befassen sich mit den für die Absorption der Stickoxyde zu verwendenden Mitteln. *Cropper*[49] gibt eine genaue Vorschrift für die Prüfung der Verwendbarkeit von Bleidioxyd und weist darauf hin, daß dessen Kapazität unter anderem auch von der Korngröße abhängig ist. *Ingram*[50] berichtet über das von ihm zur Absorption empfohlene Mangandioxyd. Er führt an, daß dieses zwar Chlor zurückhält, nicht aber Brom. Bei der Verbrennung entstehendes Schwefeldioxyd wird zurückgehalten. *Kainz* und *Schöller*[51] empfehlen das schon von *Kurtenacker*[52] für die Makro-C-H-Bestimmung verwendete Nickeloxyd als Reduktionsmittel an Stelle des vorher von *Kainz* und Mitarbeitern[53] verwendeten Kupfers. *Abramson* und *Brochet*[54] vermeiden die Verwendung von Bleidioxyd, indem sie zwischen das Wasser- und das Kohlendioxydabsorptionsröhrchen ein Rohr mit Aluminiumoxyd schalten, das mit Diphenylamin-Schwefelsäure imprägniert ist. *Mitsui*[55] weist darauf hin, daß nach seinen Untersuchungen die Verwendung eines mit Chromschwefelsäure gefüllten Absorbers nicht empfehlenswert ist. Zwei vollkommen neue Absorptionsmittel für Stickoxyde werden von *Hussey* und Mitarbeitern[56] und von *Cross* und *Wright*[57] vorgeschlagen. Erstere empfehlen die Verwendung von Ammoniumsulfamat auf Silicagel, letztere verwenden Trihydroxylaminphosphat, das im Verhältnis 1 : 10 mit Asbest gemischt ist. In beiden Fällen wird die Absorptionsvorrichtung zwischen das Wasser- und das Kohlendioxydröhrchen geschaltet. *Hozumi* und Mitarbeiter[58] schlagen in einer Serie von Arbeiten verschiedene apparative Verbesserungen vor, Absorptionsröhrchen aus Leichtmetall werden von *Mitsui*[59] empfohlen, *Kirsten*[60] verwendet für

die Verbindung der Absorptionsröhrchen Zwischenstücke aus Teflon. *Mitsui*[61] stellt fest, daß trockene Absorptionsmittel weniger CO_2 absorbieren als feuchte und granuliertes KOH ein schlechterer Absorber ist als granuliertes NaOH.

Über die nasse C-Bestimmung liegen ebenfalls einige Arbeiten vor. *Van Slyke*[62] berichtet zusammenfassend über seine Methode und einige besondere Anwendungen. *Archer*[63] und auch *Hanya*[64] referieren über ihre Erfahrungen und geben Verbesserungsvorschläge. Eine einfache Methode wird von *Katz* und Mitarbeitern[65] beschrieben. In einem mit einer Serumkappe verschlossenen Erlenmeyerkolben, der innen am Boden ein kleines Gefäß angeschmolzen hat, werden wasserlösliche organische Substanzen mit einer aus Kaliumpersulfat, Wasser und Silbernitrat bestehenden Oxydationslösung bei 70° C unter vermindertem Druck zersetzt und das entstandene Kohlendioxyd in Natronlauge aufgefangen, die vorher in das kleine Innengefäß gegeben wurde. Leider ist diese Methode nur für wasserlösliche Verbindungen anwendbar. Andere Methoden, die ebenfalls die Bestimmung organisch gebundenen Kohlenstoffs in Wasser gestatten, werden von *Kay*[66], *Forsblad*[67], *Gertner* und *Ivekovič*[68] beschrieben.

Wachsende Bedeutung haben Verfahren zur Bestimmung von ^{14}C. *Gabourel* und Mitarbeiter[69] stellen fest, daß bei Verbrennung im normalen *Pregl*schen Verbrennungsrohr ^{14}C zurückgehalten wird, und empfehlen, das Verbrennungsrohr mit einem Platinnetz, Quarzgrieß, Mangandioxyd auf Braunstein und Silberwolle zu füllen. Weitere Verfahren zur ^{14}C-Bestimmung, die alle nach dem Prinzip der nassen Verbrennung arbeiten, werden von *Baker* und Mitarbeitern[70], *Burr*[71], *Katz* und Mitarbeitern[72], *Peters* und *Gutmann*[73] beschrieben. Eine Methode, um mit Tritium markierte organische Substanzen zu verbrennen und diese zu bestimmen, wird von *Payne* und Mitarbeitern[74] mitgeteilt.

Holt[75] berichtet über eine Kapillarausfrierfalle für eine manometrische C-H-Bestimmung, bei der 1 μg C einer Manometerablesung von 4 mm entspricht. Eine gleichzeitige C-, H- und N-Bestimmung, die auf gasvolumetrischer Messung beruht und mit Einwaagen unter 1 mg arbeitet, wird in einer vorläufigen Mitteilung von *Kirsten*[76] angegeben. Schließlich sei noch die maßanalytische C-H-Bestimmung von *Johansson*[77] erwähnt. Die Verbrennung erfolgt in der üblichen Weise im Sauerstoffstrom, das entstandene Wasser wird nach der Karl-Fischer-Methode jodometrisch bestimmt, das Kohlendioxyd acidimetrisch.

Sauerstoffbestimmung

Einen zusammenfassenden Bericht über die verschiedenen Methoden zur direkten Sauerstoffbestimmung gibt *Tišler*[78]. Mit den Ursachen, die zur Entstehung eines Blindwertes bei der Sauerstoffbestimmung nach

Unterzaucher führen, befassen sich Arbeiten von *Colson*[79], *Lacourt*[80], *Moelants* und *Wesenbeek*[81]. Letztere beschreiben wie auch *Schöniger*[82] eine eigene Ofenkonstruktion für die Erhitzung des Kohlekontaktes. *Jones*[83] teilt die Ergebnisse einer vergleichenden Untersuchung verschiedener Verfahren zur Bestimmung kleiner Sauerstoffgehalte (0,01 bis 1%) mit. Dabei wurde der Sauerstoff wie üblich nach *Unterzaucher* in CO übergeführt, die endgültige Bestimmung erfolgte jedoch nach verschiedenen Verfahren (manometrisch, acidimetrisch, jodometrisch, gravimetrisch). *Zimmermann*[84] beschreibt eine einfache Vorrichtung, um das Schiffchen mit der Substanz magnetisch in das Rohr einzuschieben. Das Schiffchen wird vor das seitliche Ansatzrohr gestellt (dadurch entfällt die Umkehrspülung) und dann im geschlossenen Rohr nach vorne in Richtung zum Kohlekontakt geschoben. *Unterzaucher*[85] gibt eine genaue Vorschrift für die Herstellung der kristallisierten Anhydrojodsäure (HJ_3O_8) und ausführliche Angaben über eventuelle Störungsursachen. *Schöniger*[86] berichtet über die Graphitierung der Kontaktkohle und empfiehlt, nach 500 bis 600 Analysen die Rohrfüllung zu erneuern.

Lee und *Meyer*[87] berichten über eine neue Methode für die Sauerstoffbestimmung in organischen Verbindungen, die allerdings nur bei C-, H- und O-haltigen Substanzen durchführbar ist. Dabei wird die Substanz in einer Nickelbombe oder einem verschmolzenen Quarzröhrchen in Gegenwart eines Überschusses von Graphit und Strontiumoxyd erhitzt. Das entstandene CO_2 wird maßanalytisch bestimmt.

Grosse und *Kirshenbaum*[88] sowie *Kirshenbaum* und Mitarbeiter[89] beschreiben ein Verfahren zur direkten Sauerstoffbestimmung, das auf der massenspektroskopischen Bestimmung des $^{18}O/^{16}O$-Verhältnisses beruht.

Stickstoffbestimmung

a) Durch trockene Verbrennung

Von *Martin*[90] werden die verschiedenen Methoden, die zur Mikrobestimmung organisch gebundenen Stickstoffes verwendet werden können, besprochen. *Konovalov*[91] vergleicht die Mikrostickstoffbestimmung nach *Dumas-Pregl* mit der Mikrokjeldahlbestimmung und kommt zu dem Ergebnis, daß bei brom- und jodhaltigen Verbindungen sowie bei polymeren Substanzen letztere Methode überlegen ist. Einige Autoren befassen sich mit apparativen Verbesserungen, so *Oda* und Mitarbeiter[92], *Mitsui*[93], *Hirai*[94], *Sakomoto*[95] und *Večeřa*[96].

Kirsten[97] untersucht die Fehlerquellen bei der Mikro-Dumas-Methode, ebenso befaßt sich *Mitsui*[98] mit den Ursachen, die für die Dissoziation von CO_2 im Kontakt mit CuO und Cu verantwortlich sind, und schlägt vor, endständiges Kupfer, das in einem eigenen Ofen auf 500 bis 600° C

erhitzt wird, zu verwenden. *Okáč* und *Plechatý*[99] hingegen stellen fest, daß mittel- oder endständiges Kupfer keinen Einfluß auf die Stickstoffbestimmung hat, und weisen darauf hin, daß in der Substanz vorhandenes Natrium störend wirkt, da die Rohrfüllung verdorben wird. Die Verwendung von Silberspiralen hat nach den gleichen Autoren bei der Verbrennung von schwefelhaltigen Substanzen keinen Einfluß.

Für die Herstellung von Kohlendioxyd empfiehlt *Fukuda*[100] die thermische Zersetzung von $NaHCO_3$ und schlägt einen Druckregler vor, um während 9 Stunden aus 45 g Natriumhydrogencarbonat unter konstantem Druck CO_2 zu erhalten. *Parkin* und Mitarbeiter[101] empfehlen einen modifizierten *Hershberg-Wellwood*-Entwickler[102]. Ein eingebauter elektrischer Erhitzer bewirkt, daß nach Frischfüllung der Dewarflasche die Luft in 20 Minuten verdrängt ist. *Schenck*[103] beschreibt eine einfache Vorrichtung für die Stickstoffbestimmung in flüchtigen Verbindungen. *Dvořák*[104] gibt eine modifizierte Form für die Stickstoffbestimmung nach *Zimmermann*[105] an, er kombiniert das Druckausgleichgefäß mit dem Druckregler.

Mit der erstmalig von *Unterzaucher*[106] vorgeschlagenen Zumischung von Sauerstoff befassen sich mehrere Arbeiten. *Ingram*[107] verbrennt mit einer großen Strömungsgeschwindigkeit im leeren Rohr, *Swift*[108] hat ebenfalls eine eigene Apparatur entworfen. Das Verbrennungsrohr ist abwechselnd mit CuO und Cu gefüllt, in der Mitte der Füllung befindet sich außerdem noch ein Platinnetz. Der Sauerstoff wird nicht kontinuierlich, sondern portionsweise zugegeben. *Parks* und Mitarbeiter[109] verwenden bei ihrem Halbmikroverfahren Nickeloxyd, das auf 1000° C erhitzt wird, und entfernen entstehendes CO über Hopkalit (bei 110° C). Bei der Pyrolyse entstehendes Methan wird über aktivem Kupfer bei 700° C oxydiert, Kohlenstoffrückstände werden mit Sauerstoff verbrannt. Die Bestimmung des Stickstoffes erfolgt gravimetrisch durch Auswägen von verdrängtem Quecksilber. *Manser* und *Egli*[110] benützen zur CO_2-Entwicklung den *Reihlen*-Entwickler[111], erzeugen den Sauerstoff elektrolytisch und verwenden zur Entfernung von entstandenem Kohlenstoffmonoxyd Anhydrojodsäure. Das dabei entstandene Jod wird anschließend an einer Silberspirale aufgefangen.

Eine Methode, die mit Einwaagen unter 1 mg arbeitet, wird von *Kuck* und *Altieri*[112] angegeben. *Fedoseev* und *Ivashova*[113] beschreiben ein Halbmikroverfahren, *Schöniger*[114] ein Mikroverfahren zur Stickstoffbestimmung mittels Magnesiumaufschlusses. Das entstandene Magnesiumnitrid wird alkalisch zersetzt und das gebildete Ammoniak maßanalytisch bestimmt.

b) Durch nasse Verbrennung

Zahlreiche Mitteilungen enthält die Literatur über die Mikrokjeldahlbestimmung. *Perrin*[115] und *Vlaar*[116] geben zusammenfassende Berichte.

Mehrere Arbeiten befassen sich mit Abänderungen des Destillationsgerätes, so *Sheers* und *Cole*[117], *Scandrett*[118], *Jenden* und *Taylor*[119], *Skidmore*[120], *Klingmüller* und Mitarbeiter[121]. *Schwab* und *Schwab-Agallidis*[122] untersuchen die Kjeldahlisierung des Harnstoffes und vermuten, daß intermediär entstehende Sulfonsäuren die Kjeldahlreaktion beschleunigen. Sulfaminsäure oder deren Derivate dürften stets der erste Angriffspunkt der Schwefelsäure auf die organische Substanz sein. Der Stickstoff würde so der Oxydation entzogen bleiben und durch Kettenabbruchsreaktionen in Ammoniumsulfat übergehen. *Ribas* und *Vázquez-Gesto*[123] studieren die günstigsten Bedingungen für den Aufschluß von Substanzen, die Ringstickstoff enthalten, *Beet*[124] empfiehlt den Zusatz von Kaliumpermanganat nach dem ersten Erhitzen der aufzuschließenden Substanz mit Schwefelsäure allein. *McMenzie* und *Wallace*[125] empfehlen ein Quecksilberreagens als Katalysator, *Bradstreet*[126] schlägt für die Reduktion von Nitroverbindungen den Zusatz eines Gemisches von gleichen Teilen Pyrogallol und α-Naphthol zur Schwefelsäure vor. *Baker*[127] sowie *Grunbaum* und Mitarbeiter[128] studieren die Faktoren, die bei dem Aufschluß der Substanz im verschlossenen Rohr zu Fehlresultaten führen, und kommen zu dem Ergebnis, daß diese auf Oxydation von Ammoniak zu Stickstoff zurückzuführen sind.

Für die maßanalytische Bestimmung des Ammoniaks nach der Destillation wird von *Sher*[129] ein Zwei-Stufen-Indikator empfohlen, der aus einem Gemisch von Bromkresolgrün und Neu-Coccin besteht. Die kolorimetrische Bestimmung des Ammoniaks mit der Nessler-Reaktion wird von *Zymny*[130] und *Polley*[131] empfohlen, während *Lubochinsky* und *Zalta*[132], *Scheurer* und *Smith*[133] sowie *Noble*[134] die Phenol-Hypochlorit-Methode vorziehen. *Boell* und *Shen*[135] sowie *Dixon*[136] befassen sich mit der Bestimmung von Mikrogrammengen organisch gebundenen Stickstoffs.

Halogenbestimmung

Ein Übersichtsreferat wird von *Lévy*[137] gegeben, *Steyermark* und *Garner*[138] berichten zusammenfassend über die Brom- und Chlorbestimmung. *Večeřa*[139] verbrennt die zu analysierende Substanz nach *Pregl-Dennstedt* und titriert mit Quecksilberperchlorat unter Verwendung von Diphenylcarbazon als Indikator. *Wickbold*[140] verbrennt mit einer verbesserten *Voigt*schen Lampe und titriert nach *Mohr*. Für die Bestimmung von Fluor verwendet der gleiche Autor die Verbrennung im Sauerstoffstrom im Quarzrohr[141]. Der entstandene Fluorwasserstoff wird in 1-n NaOH absorbiert und maßanalytisch bestimmt. *Kuck* und Mitarbeiter[142] bestimmen das Chlor potentiometrisch, nachdem die organische Substanz nach *Pregl* verbrannt wurde. Auch Einwaagen unter 1 mg lassen sich nach dieser Methode noch analysieren. Bei Einwaagen unter 0,3 mg tritt allerdings ein konstanter Fehler auf.

Nach Aufschluß mit Natrium in der *Parr*-Bombe bestimmen *Lohr* und Mitarbeiter[143] Chlor und Brom gravimetrisch oder volumetrisch nach *Volhard*. *Belcher* und Mitarbeiter[144] geben eine Methode an, um Fluor, Chlor, Brom und Jod nebeneinander mit nur einer Einwaage nach Aufschluß in der *Parr*-Bombe mit Natrium oder Kalium zu bestimmen. *Lévy*[145] gibt eine potentiometrische Bestimmung von zwei Halogenen nebeneinander nach Aufschluß der Substanz mit Natriumperoxyd an. *Tišler*[146] schließt die organische Substanz für die Chlorbestimmung im Bombenröhrchen mit Kalium auf und bestimmt das Halogen merkurimetrisch bzw. argentometrisch oder potentiometrisch. *Monte Bovi* und Mitarbeiter[147] empfehlen den Aufschluß mit Natrium im Reagensglas und anschließende argentometrische Titration. *Schöniger*[148] gibt ein Schnellverfahren an, bei dem die organische Substanz in einem mit Sauerstoff gefüllten Erlenmeyerkolben verbrannt und der Halogengehalt anschließend maßanalytisch bestimmt wird. Auch Schwefel kann nach dem gleichen Prinzip bestimmt werden.

Die wachsende Bedeutung organischer Fluorverbindungen kommt auch in einigen analytischen Arbeiten zum Ausdruck, die sich mit der Bestimmung des Fluors befassen. *Belcher* und *Macdonald*[149] schließen die organische Substanz durch Alkalischmelze auf und bestimmen das Fluorid mit einem Rücktitrationsverfahren, um Störungen durch eventuell vorhandenen Phosphor oder Arsen zu vermeiden. *Kainz* und *Schöller*[150], die ebenfalls durch Alkalischmelze aufschließen, kommen mit einer Direkttitration mit Thoriumnitrat unter Verwendung von Alizarinrot S als Indikator aus. *Rush* und Mitarbeiter[151] berichten über ihre Erfahrungen bei der Analyse von Perfluorverbindungen. In diesen kann der Sauerstoffgehalt nicht nach *Unterzaucher* bestimmt werden, für die C-H-Bestimmung wird eine spezielle Rohrfüllung vorgeschlagen und der Fluorgehalt wird nach Aufschluß der Substanz mit Natrium in der *Parr*-Bombe ebenfalls mit Thoriumnitrat bestimmt.

Die Apparatur zur nassen Verbrennung nach *Zacherl-Krainick*[152] wird von *Subba Rao* und *Shah*[153] durch Zwischenschalten zweier Waschflaschen zwischen das Reaktionsgefäß und den Absorber abgeändert. *Van Pinxteren*[154] und *Nutten*[155] befassen sich ebenfalls mit der nassen Veraschung. Letzterer verwendet einen modifizierten Apparat nach *Vieböck* und bestimmt Chlor oder Brom mit der Quecksilberoxycyanidmethode. *Pirt* und *Chain*[156] empfehlen die Zersetzung der Substanz im Bombenrohr mit rauchender Salpetersäure in Gegenwart von Silbernitrat nach *Carius*. Anschließend wird der Niederschlag im Rohr abzentrifugiert, komplex gelöst, der Silberkomplex reduziert und schließlich entweder das Halogen mit der Diffusionsmethode nach *Conway* bestimmt oder das gefällte Silber nach Auflösen in Salpetersäure potentiometrisch titriert. *Liggett*[157] gibt eine Bestimmungsmethode von organisch gebundenem Halogen mit

Natriumdiphenylreagens an. Von den speziellen Methoden sollen noch die Verfahren von *Ssenderichina*[158] zur Bestimmung chlorierter Kohlenwasserstoffe in der Luft, die volumetrische Fluorbestimmung von Fluorion mit Cer(III)-chlorid nach *Brunisholz* und *Michod*[159], sowie eine potentiometrische Mikrotitration unter Verwendung einer Silber/Silberamalgam-Elektrode nach *Cogbill* und *Kirkland*[160], die auch bei Titrationen in sehr verd. Lösungen eine scharfe Endpunktsanzeige gibt, erwähnt werden. Über die Methodik der Blutjodbestimmung berichten *Spitzy* und *Lieb*[161].

Peters und Mitarbeiter[162] und *White* und Mitarbeiter[163] beschreiben Apparate zur Bestimmung von Halogen oder Schwefel. *Brown* und *Musgrave*[164] schließen für ihre Halbmikrobestimmung von Fluor, Chlor und Stickstoff die organische Substanz mit Natrium in der Nickelbombe auf und bestimmen F^-, Cl^- und CN^- maßanalytisch. Die Methode ist leider nur dann zur Stickstoffbestimmung verwendbar, wenn die Substanz keinen Sauerstoff enthält. Nach *Capitani* und *Milani*[165] werden Substanzen, die Halogen, Schwefel und Phosphor enthalten, im Wasserstoffstrom verdampft, mit Sauerstoff verbrannt und die Verbrennungsprodukte in alkalischem Wasserstoffperoxyd absorbiert. Halogen wird nach *Volhard*, Schwefel mit Bariumchlorid und Phosphor kolorimetrisch bestimmt.

Schwefelbestimmung

Zimmermann[166] teilt weitere Erfahrungen mit der mikroanalytischen Schwefelbestimmung mittels Kaliumaufschlusses[167] mit und setzt sich kritisch mit einer Arbeit von *Kirsten* und *Carstens*[168] auseinander. An Stelle des von *Pregl* bei der Verbrennung im Sauerstoffstrom verwendeten Platinkatalysators wird von *Fedossejew* und *Lagoschnaja*[169] ein Chromoxydkatalysator, von *Wilson* und Mitarbeitern[170] ein Cer-Aluminiumkatalysator empfohlen. Letztere Autoren bevorzugen die komplexometrische Titration des erhaltenen Sulfats, ebenso auch *Schöniger*[148]. *Sundberg* und *Royer*[171] verwenden für die Analyse von Sulfanilamid eine modifizierte *Grote*-Apparatur. *Sirotenko*[172] stellt fest, daß bei der Schwefelbestimmung in organischen Metallverbindungen etwas Schwefeltrioxyd in Form von Metallsulfat zurückgehalten werden kann, und schlägt eine zweite Verbrennung mit einem drei- bis vierfachen Überschuß von Bortrioxyd vor. *Večeřa*[173] empfiehlt ein modifiziertes Verfahren nach *Zinneke*[174] und bestimmt das schließlich erhaltene Silberion potentiometrisch mit Kaliumjodidlösung. *Iritani* und *Tanaka*[175] titrieren die nach dem *Carius*-Aufschluß erhaltene Schwefelsäure mit Bariumchlorid unter Verwendung von Natriumrhodizonat als Indikator, während *Warshowsky* und Mitarbeiter[176] nach einem modifizierten *Parr*-Bombenaufschluß amperometrisch mit Kaliumchromat titrieren. Für die Endbestimmung des nach einem beliebigen Aufschlußverfahren erhaltenen Sulfations wird von

Chambon und *Geryot*[177] eine modifizierte Benzidintitration, von *Belcher* und Mitarbeitern[178] eine maßanalytische Methode unter Verwendung von 4-Amino-4′-chlordiphenyl, von *Jones* und *Letham*[179] für die Spurenbestimmung unter Verwendung des gleichen Reagens eine spektroskopische Methode vorgeschlagen. *Graue* und *Zöhler*[180] empfehlen ein maßanalytisches Verfahren unter Verwendung elektrolytisch erzeugter Lauge mit potentiometrischer Endpunktsanzeige. *Radmacher* und *Mohrbauer*[181] beschreiben eine Halbmikro- (und Makro-) Methode unter Verwendung von Lithium als Aufschlußmittel. *Kuck* und *Grim*[182] geben eine Methode für die Bestimmung von Schwefel in halogen- und alkalifreien Verbindungen unter Verwendung von Milligramm- bzw. Dezimilligrammeinwaagen an. Das erhaltene SO_3 wird an einem Silberdrahtnetz absorbiert und dessen Gewichtszunahme bestimmt. Schließlich sei noch auf die Arbeiten von *Staudinger* und *Niessen*[183], die über die Ursachen von Unterwerten bei der Schwefelbestimmung in Thioharnstoffderivaten berichten, von *Kress*[184], der eine absorptiometrische Schwefelbestimmung in Gummiprodukten beschreibt und auf die Publikationen von *McChesney* und *Banks* jr.[185], sowie von *Broekhuysen* und *Béchet*[186], die die Schwefelbestimmung in biologischem Material behandeln, verwiesen.

Andere Elemente

Mit der Bestimmung organisch gebundenen Phosphors befassen sich *Ma* und *McKinley*[187], die die nach dem Aufschluß mit einem Salpetersäure-Schwefelsäure-Gemisch erhaltene Phosphorsäure kolorimetrisch als Ammoniumphosphorvanado-molybdat bestimmen. *Lévy*[188] empfiehlt, die nach dem Aufschluß erhaltene Phosphorsäure mit überschüssiger Normal-Silbernitratlösung zu fällen und den Überschuß mit Kaliumchloridlösung unter potentiometrischer Endpunktsanzeige zurückzutitrieren. *Schaffer* und Mitarbeiter[189] bestimmen Mikro- und Submikrogrammengen Phosphat kolorimetrisch mit der Molybdänblaureaktion. *Schmeiser* und *Jerchel*[190] bestimmen den Phosphorgehalt auf Papierelektropherogrammen so, daß sie die durch Neutronenaktivierung induzierte ^{32}P-Aktivität zählen oder radiographieren.

Eine jodometrische Methode zur Bestimmung des Arsengehaltes in organischen Verbindungen, die auch Halogen enthalten, wird von *Bähr* und Mitarbeitern[191] angegeben. Das gleiche Verfahren kann auch zur Antimonbestimmung in organischen Verbindungen verwendet werden. Eine mikrokolorimetrische Methode zur Arsenbestimmung wird von *Večeřa*[192] beschrieben, *Roy* und *Iyer*[193] geben ein Verfahren zur gleichzeitigen Bestimmung des Arsen- und Schwefelgehaltes organischer Verbindungen an. Nach *Kainz* und *Resch*[194] kann der Selengehalt organischer Substanzen nach deren Aufschluß in der *Wurzschmitt*-Bombe jodometrisch bestimmt werden.

Nachtrag

C-H-Bestimmung: Belcher und Mitarbeiter[195] berichten über die C-H-Bestimmung in organischen Phosphorverbindungen unter Verwendung von W_2O_5 als Absorbens aller bei der Verbrennung entstandener, flüchtiger Phosphorverbindungen. *Pickhardt* und Mitarbeiter[196] bestimmen den C-Gehalt kleiner Mengen organischer Substanz in Wasser mittels einer kombinierten nassen und trockenen Verbrennung. *Christman* und Mitarbeiter[197] geben Verbesserungen einer früher beschriebenen Methode zur Bestimmung des ^{14}C-Gehaltes in organischen Verbindungen an. *Fujiwara* und *Kan*[198] studierten die Ursachen für die Schwankungen in der C-H-Bestimmung. *Körbl*[219] erzielt mit Hilfe des thermischen Zersetzungsproduktes von Silberpermanganat als Oxydationskatalysator und als Absorptionsmittel für Fremdelemente wesentliche Vorteile.

O-Bestimmung: Oliver[199] beschreibt ebenso wie *Oita* und *Conway*[200] eine modifizierte *Unterzaucher*-Methode unter Verwendung von platinierter Kohle als Kontakt (Temperatur 900° C anstatt 1120° C!), *Hintermaier* und *Grützner*[201] verwenden zwei hintereinander geschaltete Porzellanrohre und verbrennen das entstandene CO zu CO_2, das gewogen wird. *Kono* und Mitarbeiter[202] geben eine Vorrichtung an, die es gestattet, die Pyrolyse automatisch unter Kontrolle zu halten.

N-Bestimmung: Clark und *Dando*[203] beschreiben einen vereinfachten Kirsten-Apparat, *Kirsten* und *Grunbaum*[204] geben eine Methode für die Analyse von Zehntel-Milligramm-Mengen organischer Substanz an. *Kono* und Mitarbeiter[205] steuern die Verbrennungsgeschwindigkeit eines Mikro-Dumas-Apparates automatisch in Abhängigkeit vom Innendruck des Verbrennungsrohres. *Baker*[206] empfiehlt für die Mikro-Kjeldahl-Bestimmung den Aufschluß im geschlossenen Rohr unter Zusatz von Mercaptobenzoesäure oder Glucose. *Fischer* und *Bohn*[207] geben eine Mikrobestimmung von Ammoniak insbesondere in Eiweißhydrolysaten mittels photometrischer Bestimmung des mit Ninhydrin gebildeten Farbstoffes an. *Louw*[208] berichtet über vergleichende Untersuchungen einiger Katalysatoren, *Fontana-Junior*[209] beschreibt eine Apparatur, die den Aufschluß und die Destillation im gleichen Gefäß gestattet.

Halogen-Bestimmung: Inglis[210] bestimmt Cl, Br und J nach dem *Parr*-Aufschluß potentiometrisch unter Verwendung einer speziellen Hg/Hg_2SO_4-Elektrode, *Banks* und Mitarbeiter[211] verwenden zur F- und Cl-Bestimmung ebenfalls den *Parr*-Aufschluß, schicken die Lösung durch einen Kationenaustauscher, um zunächst die Gesamtacidität zu bestimmen, und ermitteln dann in derselben oder einer gesonderten Probe den Cl-Gehalt mit Hg(OH)CN oder $AgNO_3$.

S-Bestimmung: Korshun und *Chumachenko*[212] schließen die organische Substanz in einer Mikrobombe mit Kalium auf und bestimmen den Schwefelgehalt jodometrisch, *Fritz* und *Freeland*[213] und *Fritz* und *Yama-*

mura[214] geben eine direkte Mikrotitration von Sulfat mit $Ba(ClO_4)_2$-Maßlösung in 80%iger alkoholischer Lösung unter Verwendung von Thorin als Indikator an. *Iritani* und *Tanaka*[215] bestimmen den Schwefelgehalt nach *Carius*-Aufschluß mit $BaCl_2$-Maßlösung (Natriumrhodizonat-Papier als Indikator). *Trifonow* und Mitarbeiter[216] reduzieren die gelöste organische Substanz mit *Raney*-Nickel, destillieren den entstandenen Schwefelwasserstoff ab und bestimmen diesen direkt polarographisch.

Fildens[217] gibt in einem Sammelreferat einen Überblick über Mikromethoden zur S-, Halogen-, As-, P-, Si-, Se- und Ti-Bestimmung. *Lévy*[218] beschreibt eine Mikromethode zur Bestimmung des Arsengehaltes organischer Verbindungen, die nach dem gleichen Prinzip arbeitet wie die früher beschriebene Phosphorbestimmung[189].

Literatur

[1] *C. J. van Nieuwenburg*, Bull. soc. chim. France (5) **20**, C 63 (1953).
[2] *M. K. Zacherl*, Mikrochim. Acta [Wien] **1954**, 719.
[3] *G. D. Beal*, Analyt. Chemistry **26**, 792 (1954).
[4] *J. Gillis*, Bull. soc. chim. France (5) **20**, C 91 (1953).
[5] *R. Lévy*, Bull. soc. chim. France (5) **19**, 672 (1952).
[6] *W. Schöniger*, Angew. Chem. **67**, 261 (1955).
[7] *G. Ingram*, Mikrochim. Acta [Wien] **1956**, 877.
[8] *G. F. Smith*, Analyt. Chim. Acta **8**, 397 (1953).
[9] *G. Nógrády*, Magyar Kemikusok Lapja **8**, 186 (1953); Chem. Zbl. **1954**, 3765.
[10] *T. S. Ma* und *R. F. Sweeney*, Mikrochim. Acta [Wien] **1956**, 191.
[11] *N. D. Cheronis*, Mikrochim. Acta [Wien] **1956**, 202.
[12] *T. W. Lashof* und *L. B. Macurdy*, Analyt. Chemistry **26**, 707 (1954).
[13] *G. Matsumura* und *R. Oota*, J. Pharm. Soc. Japan **73**, 777 (1953).
[14] *J. T. Waber* und *G. E. Sturdy*, Analyt. Chemistry **26**, 1177 (1954).
[15] *O. Pfundt*, Mikrochim. Acta [Wien] **1954**, 539.
[16] *K. S. Davies*, Chem. Products Chem. News **16**, 264 (1953); Chem. Zbl. **1954**, 2674.
[17] *G. F. Hodsman*, Mikrochim. Acta [Wien] **1956**, 591.
[18] *J. A. Kuck*, *P. L. Altieri* und *A. K. Towne*, Mikrochim. Acta [Wien] **1953**, 254.
[19] *J. A. Kuck*, *P. L. Altieri* und *A. K. Towne*, Mikrochim. Acta [Wien] **1954**, 1.
[20] *G. Gorbach*, Mikrochim. Acta [Wien] **1954**, 352.
[21] *I. Graham*, Mikrochim. Acta [Wien] **1954**, 746.
[22] *H. Asbury*, *R. Belcher* und *T. S. West*, Mikrochim. Acta [Wien] **1956**, 598.
[23] *H. Gysel* und *W. Strebel*, Mikrochim. Acta [Wien] **1954**, 782.
[24] *A. A. Benedetti-Pichler*, Mikrochim. Acta [Wien] **1956**, 565.
[25] *H. Gysel*, Mikrochim. Acta [Wien] **1953**, 266; **1956**, 577.
[26] *R. E. Schachat* und *W. L. Savell*, Analyt. Chemistry **25**, 1779 (1953).
[27] *Y. Ito* und *N. Takahashi*, J. Pharm. Soc. Japan **74**, 325 (1954).
[28] *R. C. Thompson*, Analyt. Chemistry **25**, 535 (1953).
[29] *B. Wurzschmitt*, Mitteilung a. d. Gebiete d. Lebensmittelunters. u. Hygiene **43**, 126 (1952); Chem. Zbl. **1954**, 10785.
[30] *R. Lévy* und *P. Mathieu*, Bull. soc. chim. France (5) **19**, 737 (1952).
[31] *R. Lévy*, Bull. soc. chim. France (5) **19**, 728 (1952).

[32] *M. O. Korshun*, Ž. anal. Chim. **7**, 111 (1952) (russ.); Chem. Abstr. **48**, 4364 i (1954).

[33] *S. Sakomoto*, J. Pharm. Soc. Japan **72**, 509 (1952).

[34] *P. N. Fedossejew* und *M. M. Pawlenko*, Ž. anal. Chim. **8**, 158 (1953); Z. analyt. Chem. **142**, 69 (1954).

[35] *S. Hirooka*, J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect. **75**, 236 (1954); Chem. Abstr. **49**, 2254 b (1955).

[36] *J. de Vries* und *E. van Dalen*, Analyt. Chim. Acta **7**, 274 (1952).

[37] *R. Belcher* und *C. Spooner*, J. Chem. Soc. London **1943**, 313.

[38] *N. E. Gelman* und *M. O. Korshun*, Ber. Akad. Wiss. UdSSR **89**, 685 (1953); Chem. Zbl. **1954**, 2018.

[39] *H. E. Freier*, *B. W. Nippoldt*, *P. B. Olson* und *D. G. Weiblen*, Analyt. Chemistry **27**, 146 (1955).

[40] *R. Belcher*, Chem. Age **69**, 273 (1953); Chem. Zbl. **1954**, 5586.

[41] *W. H. Throckmorton* und *G. H. Hutton*, Analyt. Chemistry **24**, 70 (1954).

[42] *W. Bodenheimer* und *M. Goldstein*, Bull. Research Council Israel **3**, 53 (1953); Chem. Abstr. **48**, 5727 b (1954).

[43] *A. Sirotenko*, Mikrochem. **40**, 30 (1952).

[44] *N. Oda*, *M. Kubo* und *K. Norishima*, J. Pharm. Soc. Japan **72**, 1079 (1952).

[45] *M. O. Korshun*, *E. A. Terentjeva* und *V. A. Klimova*, Ž. anal. Chim. **9**, 275 (1954); Chem. Zbl. **1955**, 6353.

[46] *V. A. Klimova*, *M. O. Korshun* und *J. G. Beresnitzkaja*, Ber. Akad. Wiss. UdSSR **96**, 81, 287 (1954); Chem. Zbl. **1955**, 2265; Z. analyt. Chem. **147**, 153 (1955).

[47] *H. Kautsky*, *G. Fritz*, *H. P. Siebel* und *D. Siebel*, Z. analyt. Chem. **147**, 327 (1955).

[48] *D. Colaitis* und *M. Lesbre*, Bull. soc. chim. France (5) **19**, 1069 (1952).

[49] *F. H. Cropper*, Mikrochim. Acta [Wien] **1954**, 25.

[50] *G. Ingram*, Mikrochim. Acta [Wien] **1953**, 71.

[51] *G. Kainz* und *F. Schöller*, Z. analyt. Chem. **148**, 6 (1955).

[52] *A. Kurtenacker*, Z. analyt. Chem. **50**, 548 (1911).

[53] *G. Kainz*, *A. Resch* und *F. Schöller*, Mikrochim. Acta [Wien] **1956**, 850.

[54] *E. Abramson* und *A. Brochet*, Bull. soc. chim. France (5) **21**, 367 (1954).

[55] *T. Mitsui*, Japan. Analyst **2**, 3 (1953).

[56] *A. S. Hussey*, *J. H. Sorensen* und *D. D. de Ford*, Analyt. Chemistry **27**, 280 (1955).

[57] *C. K. Cross* und *G. F. Wright*, Analyt. Chemistry **26**, 886 (1954).

[58] *K. Hozumi*, *K. Imaeda* und *M. Tanaka*, J. Pharm. Soc. Japan **72**, 658, 661, 1410, 1416, 1421 (1952). *K. Hozumi* und *K. Imaeda*, J. Pharm. Soc. Japan **73**, 907 (1953); **74**, 565, 570, 574 (1954); Z. analyt. Chem. **146**, 37 (1955); **147**, 147 (1955).

[59] *T. Mitsui*, Bull. Res. Inst. Food Science, Kyoto Uni. **11**, 39 (1953); Chem. Abstr. **47**, 12120 b (1953).

[60] *W. Kirsten*, Mikrochim. Acta [Wien] **1953**, 41.

[61] *T. Mitsui*, Bull. Res. Inst. Food Science, Kyoto Uni. **12**, 1 (1953); Chem. Abstr. **48**, 12532 i (1954).

[62] *D. D. van Slyke*, Analyt. Chemistry **26**, 1706 (1954).

[63] *E. E. Archer*, Analyst **79**, 30 (1954).

[64] *T. Hanya*, J. Japan. Chem. **6**, 427 (1952); Chem. Abstr. **48**, 13532 h (1954).

[65] *J. Katz*, *S. Abraham* und *N. Baker*, Analyst. Chemistry **26**, 1503 (1954).

[66] *H. Kay*, Chem.-Ing. Techn. **26**, 159 (1954).

[67] *J. Forsblad*, Mikrochim. Acta [Wien] **1955**, 176.

[68] *A. Gertner* und *H. Iveković*, Z. analyt. Chem. **142**, 36 (1954).
[69] *J. D. Gabourel*, *M. J. Baker* und *Ch. W. Koch*, Analyt. Chemistry **27**, 795 (1955).
[70] *N. Baker*, *H. Feinberg* und *R. Hill*, Analyt. Chemistry **26**, 1504 (1954).
[71] *J. G. Burr* jr., Analyt. Chemistry **26**, 1395 (1954).
[72] *J. Katz*, *S. Abraham* und *I. L. Chaikoff*, Analyt. Chemistry **27**, 155 (1955).
[73] *J. H. Peters* und *H. R. Gutmann*, Analyt. Chemistry **25**, 987 (1953).
[74] *P. R. Payne*, *I. G. Campell* und *D. F. White*, Biochem. Journ. **50**, 500 (1952).
[75] *B. D. Holt*, Analyt. Chemistry **27**, 1500 (1955).
[76] *W. Kirsten*, Analyt. Chemistry **26**, 1097 (1954).
[77] *A. Johansson*, Analyt. Chemistry **26**, 1183 (1954).
[78] *M. Tišler*, Arh. kem. **26**, 219 (1954) (kroat.); Chem. Abstr. **49**, 12193 g (1955).
[79] *A. F. Colson*, Analyst **79**, 784 (1955).
[80] *A. Lacourt*, Mikrochim. Acta [Wien] **1954**, 735.
[81] *L. J. Moelants* und *W. Wesenbreek*, Mikrochim. Acta [Wien] **1954**, 738.
[82] *W. Schöniger*, Mikrochim. Acta [Wien] **1954**, 320.
[83] *W. H. Jones*, Analyt. Chemistry **25**, 1449 (1953).
[84] *W. Zimmermann*, Mikrochim. Acta [Wien] **1955**, 888.
[85] *J. Unterzaucher*, Mikrochim. Acta [Wien] **1956**, 822.
[86] *W. Schöniger*, Mikrochim. Acta [Wien] **1956**, 863.
[87] *T. S. Lee* und *R. Meyer*, Analyt. Chim. Acta **13**, 340 (1955).
[88] *A. V. Grosse* und *A. D. Kirshenbaum*, Analyt. Chemistry **24**, 584 (1952).
[89] *A. D. Kirshenbaum*, *A. G. Streng* und *A. V. Grosse*, Analyt. Chemistry **24**, 1361 (1952).
[90] *M. F. Martin*, Bull. soc. chim. France (5) **20**, C 65 (1953).
[91] *A. Konovalov*, Ind. chim. belge **18**, 329 (1953); Chem. Abstr. **47**, 8582 c (1953).
[92] *N. Oda*, *A. Kaji* und *M. Kubo*, J. Pharm. Soc. Japan **72**, 1076 (1952); Z. analyt. Chem. **142**, 71 (1954).
[93] *T. Mitsui*, Bull. Res. Inst. Food Science, Kyoto Uni. **11**, 24 (1953); Chem. Abstr. **47**, 12120 b (1953).
[94] *M. Hirai*, J. Pharm. Soc. Japan **72**, 511, 515 (1952).
[95] *S. Sakomoto* und *M. Hirai*, J. Pharm. Soc. Japan **72**, 1363 (1952).
[96] *M. Večeřa*, Mikrochim. Acta [Wien] **1955**, 88.
[97] *W. Kirsten*, Mikrochem. **39**, 389 (1952); **40**, 121 (1952).
[98] *T. Mitsui*, Japan. Analyst **2**, 117 (1953); Chem. Abstr. **47**, 7949 b (1953).
[99] *A. Okáč* und *C. Plechatý*, Chem. Listy **47**, 1086 (1953); Chem. Abstr. **48**, 3847 i (1954).
[100] *M. Fukuda*, J. Pharm. Soc. Japan **75**, 151 (1955).
[101] *B. A. Parkin*, *J. B. Fernandez*, *J. C. Braun* und *E. G. Rietz*, Analyt. Chemistry **25**, 841 (1953).
[102] *E. B. Hershberg* und *G. W. Wellwood*, Ind. Eng. Chem., Analyt. Ed. **9**, 303 (1937).
[103] *W. J. Schenck*, Analyt. Chemistry **26**, 788 (1954).
[104] *K. Dvořák*, Chem. Listy **47**, 1093 (1953); Chem. Abstr. **48**, 3847 h (1954).
[105] *W. Zimmermann*, Mikrochem. **31**, 42 (1943).
[106] *J. Unterzaucher*, Chem.-Ing. Techn. **22**, 128 (1950).
[107] *G. Ingram*, Mikrochim. Acta [Wien] **1953**, 131.

[108] *H. Swift*, Analyst **79**, 718 (1954). *H. Swift* und *E. S. Morton*, Analyst **77**, 392 (1952).

[109] *Th. D. Parks, E. L. Bastin, E. J. Agazzi* und *F. F. Brooks*, Analyt. Chemistry **26**, 229 (1954).

[110] *W. Manser* und *A. Egli*, Helv. Chim. Acta **37**, 1048 (1954).

[111] *H. Reihlen*, Ber. dtsch. chem. Ges. **72**, 112 (1939).

[112] *J. A. Kuck* und *P. L. Altieri*, Mikrochim. Acta [Wien] **1954**, 17.

[113] *P. N. Fedoseev* und *N. P. Ivashova*, Ž. anal. Chim. **7**, 133 (1952); Chem. Abstr. **48**, 4365 g (1954).

[114] *W. Schöniger*, Mikrochim. Acta [Wien] **1955**, 44.

[115] *C. H. Perrin*, Analyt. Chemistry **25**, 968 (1953).

[116] *H. T. Vlaar*, Chem. Weekbl. **49**, 348 (1953); Z. analyt. Chem. **142**, 73 (1954).

[117] *E. H. Sheers* und *M. S. Cole*, Analyt. Chemistry **25**, 535 (1953).

[118] *F. J. Scandrett*, Analyst **78**, 734 (1953).

[119] *D. J. Jenden* und *D. B. Taylor*, Analyt. Chemistry **25**, 685 (1953).

[120] *D. W. Skidmore*, Ind. Chemist **30**, 386 (1954); Chem. Zbl. **1955**, 5142.

[121] *V. Klingmüller, G. J. Erdmann-Müller, J. G. Rausch-Stroomann* und *G. Brune*, Arzneimittelforsch. **5**, 105 (1955).

[122] *G. M. Schwab* und *E. Schwab-Agallidis*, Angew. Chem. **65**, 418 (1953); *G. M. Schwab* und *St. Caramanos*, Mh. Chem. **86**, 341 (1955).

[123] *I. Ribas* und *D. Vázquez-Gesto*, Inform. Quím. analít. **7**, 29 (1953); Z. analyt. Chem. **142**, 72 (1954).

[124] *A. E. Beet*, Nature **175**, 513 (1955); J. appl. chem. **4**, 473 (1954).

[125] *H. A. McKenzie* und *H. S. Wallace*, Austr. J. Chem. **7**, 55 (1954); Chem. Zbl. **1954**, 10548.

[126] *R. B. Bradstreet*, Analyt. Chemistry **26**, 235 (1954).

[127] *P. R. W. Baker*, Analyst **78**, 500 (1953).

[128] *B. W. Grunbaum, P. L. Kirk, L. G. Green* und *C. W. Koch*, Analyt. Chemistry **27**, 384 (1955).

[129] *I. H. Sher*, Analyt. Chemistry **27**, 831 (1955).

[130] *E. Zymny*, Mikrokosmos **43**, 44 (1953); Chem. Zbl. **1954**, 5819.

[131] *J. R. Polley*, Analyt. Chemistry **26**, 1523 (1954).

[132] *B. Lubochinsky* und *J. P. Zalta*, Bull. soc. chim. biol. **36**, 1363 (1954).

[133] *P. G. Scheurer* und *F. Smith*, Analyt. Chemistry **27**, 1616 (1955).

[134] *E. D. Noble*, Analyt. Chemistry **27**, 1413 (1955).

[135] *E. J. Boell* und *S. C. Shen*, Exp. Cell Res. **7**, 147 (1954); Chem. Zbl. **1955**, 3930.

[136] *J. P. Dixon*, Analyt. Chim. Acta **13**, 12 (1955).

[137] *R. Lévy*, Bull. soc. chim. France (5) **20**, C 77 (1953).

[138] *Al Steyermark* und *M. W. Garner*, J. Assoc. Offic. Agr. Chemists **36**, 319 (1953); Chem. Abstr. **47**, 12119 a (1953).

[139] *M. Večeřa*, Mikrochim. Acta [Wien] **1955**, 88.

[140] *R. Wickbold*, Angew. Chem. **64**, 133 (1952).

[141] *R. Wickbold*, Angew. Chem. **66**, 173 (1954).

[142] *J. A. Kuck, M. Daugherty* und *D. K. Batdorf*, Mikrochim. Acta [Wien] **1954**, 297.

[143] *L. J. Lohr, T. E. Bonstein* und *L. J. Frauenfelder*, Analyt. Chemistry **25**, 1115 (1953).

[144] *R. Belcher, A. M. G. Macdonald* und *A. J. Nutten*, Mikrochim. Acta [Wien] **1954**, 104.

[145] *R. Lévy*, Mikrochim. Acta [Wien] **1956**, 906.

[146] *M. Tišler*, Arh. kem. **25**, 21 (1953) (kroat.); Chem. Zbl. **1954**, 4909.
[147] *A. J. Monte Bovi, A. Halpern, H. Koretsky* und *T. Dunne*, Amer. J. Pharmacy **124**, 12 (1952); Z. analyt. Chem. **142**, 134 (1954).
[148] *W. Schöniger*, Mikrochim. Acta [Wien] **1955**, 123; **1956**, 869.
[149] *R. Belcher* und *A. M. G. Macdonald*, Mikrochim. Acta [Wien] **1956**, 899.
[150] *G. Kainz* und *F. Schöller*, Mikrochim. Acta [Wien] **1956**, 843.
[151] *C. A. Rush, St. S. Cruikshank* und *E. J. H. Rhodes*, Mikrochim. Acta [Wien] **1956**, 858.
[152] *M. K. Zacherl* und *G. Krainick*, Mikrochem. **11**, 61 (1932).
[153] *R. D. Subda* und *G. D. Shah*, Mikrochem. **40**, 254 (1952).
[154] *Y. A. C. van Pinxteren*, Pharm. Weekbl. **88**, 489 (1953); Chem. Abstr. **47**, 12119 b (1953).
[155] *A. J. Nutten*, Mikrochem. **39**, 355 (1952).
[156] *S. J. Pirt* und *E. B. Chain*, Ric. Ist. sup. Sanità **16**, 363 (1953); Z. analyt. Chem. **143**, 366 (1954).
[157] *L. M. Ligett*, Analyt. Chemistry **26**, 748 (1954).
[158] *D. P. Ssenderichina*, Hyg. und Sanitätswesen (russ.) **1954**, 43; Chem. Zbl. **1955**, 6092.
[159] *G. Brunisholz* und *J. Michod*, Helv. Chim. Acta **37**, 598 (1954).
[160] *E. C. Cogbill* und *J. J. Kirkland*, Analyt. Chemistry **27**, 1611 (1955).
[161] *H. Spitzy* und *H. Lieb*, Mikrochim. Acta [Wien] **1956**, 273.
[162] *E. D. Peters, G. C. Rounds* und *E. J. Agazzi*, Analyt. Chemistry **24**, 710 (1952).
[163] *T. T. White, C. J. Penther, P. C. Tait* und *F. R. Brooks*, Analyt. Chemistry **25**, 1664 (1953).
[164] *F. Brown* und *W. K. R. Musgrave*, Analyt. Chim. Acta **12**, 29 (1955).
[165] *C. Capitani* und *E. Milani*, Chim. e Ind. **34**, 633 (1952); Chem. Zbl. **1953**, 8947.
[166] *W. Zimmermann*, Mikrochem. **40**, 162 (1953).
[167] *W. Zimmermann*, Mikrochem. **31**, 15 (1943); **33**, 122 (1946); **35**, 80 (1950).
[168] *W. Kirsten* und *C. Carstens*, Analyt. Chim. Acta **5**, 272 (1951).
[169] *P. N. Fedossejew* und *R. M. Lagoschnaja*, Ž. anal. Chim. **9**, 37 (1954); Chem. Zbl. **1955**, 4898.
[170] *H. N. Wilson, R. M. Peterson* und *D. M. Fitzgerald*, J. Appl. Chem. **4**, 488 (1954); Chem. Abstr. **49**, 2252 e (1955).
[171] *O. E. Sundberg* und *G. L. Royer*, Analyt. Chemistry **24**, 907 (1952).
[172] *A. A. Sirotenko*, Mikrochim. Acta [Wien] **1955**, 153.
[173] *M. Večeřa*, Chem. Listy **48**, 613 (1954); Z. analyt. Chem. **145**, 357 (1955).
[174] *F. Zinneke*, Z. analyt. Chem. **132**, 175 (1951).
[175] *N. Iritani* und *Y. Tanaka*, J. Pharm. Soc. Japan **74**, 219 (1954); Z. analyt. Chem. **147**, 154 (1955).
[176] *B. Warshowsky, T. E. Shook* und *E. J. Schantz*, Analyt. Chemistry **26**, 1051 (1954).
[177] *M. Chambon* und *H. Geryot*, Ann. pharm. franç. **10**, 685 (1952); Z. analyt. Chem. **142**, 74 (1954).
[178] *R. Belcher, A. J. Nutten* und *W. I. Stephen*, Mikrochim. Acta [Wien] **1953**, 51.
[179] *A. S. Jones* und *D. L. Letham*, Chem. and Industry **1954**, 662; Chem. Zbl. **1954**, 11242.
[180] *G. Graue* und *A. Zöhler*, Angew. Chem. **66**, 437 (1954).
[181] *W. Radmacher* und *P. Mohrbauer*, Z. analyt. Chem. **141**, 419 (1954).
[182] *J. A. Kuck* und *E. C. Grim*, Mikrochim. Acta [Wien] **1954**, 201.

[183] *H. Staudinger* und *G. Niessen*, Chem. Ber. **86**, 1223 (1953).
[184] *K. E. Kress*, Analyt. Chemistry **27**, 1618 (1955).
[185] *E. W. McChesney* und *W. F. Banks*, jr., Analyt. Chemistry **27**, 987 (1955).
[186] *J. Broekhuysen* und *J. Béchet*, Analyt. Chim. Acta **13**, 277 (1955).
[187] *T. S. Ma* und *J. D. McKinley*, Jr., Mikrochim. Acta [Wien] **1953**, 4.
[188] *R. Lévy*, C. r. acad. sci., Paris **236**, 1781 (1953).
[189] *F. L. Schaffer*, *J. Fong* und *P. L. Kirk*, Analyt. Chemistry **25**, 343 (1953).
[190] *K. Schmeiser* und *K. Jerchel*, Angew. Chem. **65**, 490 (1953).
[191] *G. Bahr*, *H. Bieling* und *K. H. Thiele*, Z. analyt. Chem. **145**, 105 (1955).
[192] *M. Jureček* und *J. Jenik*, Coll. Czechoslov. Commun. **20**, 550 (1955).
[193] *A. C. Roy* und *B. H. Iyer*, J. Indian Inst. Sci. **34**, 93 (1952); Chem. Zbl. **1954**, 8867.
[194] *G. Kainz* und *A. Resch*, Mikrochem. **40**, 332 (1953).
[195] *R. Belcher*, *J. E. Fildes* und *A. J. Nutten*, Analyt. Chim. Acta **13**, 431 (1955).
[196] *W. P. Pickhardt*, *A. N. Oemler* und *J. Mitchell* jr., Analyt. Chemistry **27**, 1784 (1955).
[197] *D. R. Christman*, *N. E. Day*, *P. R. Hansell* und *R. C. Anderson*, Analyt. Chemistry **27**, 1935 (1955); *R. C. Anderson*, *Y. Delabarre* und *A. A. Bothner-By*, Analyt. Chemistry **24**, 1298 (1952).
[198] *H. Fujiwara* und *M. Kan*, J. Pharm. Soc. Japan **75**, 1213 (1955).
[199] *F. H. Oliver*, Analyst **80**, 593 (1955).
[200] *I. J. Oita* und *H. S. Conway*, Analyt. Chemistry **26**, 600 (1954).
[201] *A. Hintermaier* und *R. Grützner*, Mikrochim. Acta [Wien] **1955**, 944.
[202] *T. Kono*, *K. Sato*, *M. Suzuki* und *I. Isobe*, J. Agric. Chem. Soc. Japan **28**, 804 (1954); Z. analyt. Chem. **148**, 285 (1955).
[203] *S. J. Clark* und *B. Dando*, Mikrochim. Acta [Wien] **1955**, 1012.
[204] *W. J. Kirsten* und *B. W. Grunbaum*, Analyt. Chemistry **27**, 1806 (1955).
[205] *T. Kono*, *M. Nakayama*, *T. Mitsui* und *K. Sato*, Jap. Analyst **3**, 304 (1954); Chem. Abstr. **49**, 15296 g (1955).
[206] *P. R. W. Baker*, Analyst **80**, 481 (1955).
[207] *F. G. Fischer* und *H. Bohn*, Z. physiol. Chem. **302**, 278 (1955).
[208] *D. F. Louw*, J. S. African Chem. Ind. **8**, 39 (1955); Chem. Abstr. **49**, 15621 d (1955).
[209] *P. Fontana-Junior*, Rev. brasil. Biol. **14**, 371 (1954); Z. analyt. Chem. **148**, 286 (1955).
[210] *A. S. Inglis*, Mikrochim. Acta [Wien] **1955**, 934.
[211] *R. E. Banks*, *F. Cuthbertson* und *W. K. R. Musgrave*, Analyt. Chim. Acta **13**, 442 (1955).
[212] *M. O. Korshun* und *M. N. Chumachenko*, Dokl. Akad. Nauk SSSR **99**, 769 (1954); Analyt. Abstr. **2**, Nr. 3074 (1955).
[213] *J. S. Fritz* und *M. Q. Freeland*, Analyt. Chemistry **26**, 1593 (1954).
[214] *J. S. Fritz* und *S. S. Yamamura*, Analyt. Chemistry **27**, 1461 (1955).
[215] *N. Iritani* und *Y. Tanaka*, Kumamoto Pharm. Bull. **1955**, 30; Analyt. Abstr. **3**, Nr. 431 (1956).
[216] *A. Trifonow*, *Tsch. Iwanow* und *D. Pawlow*, Coll. Czechoslov. Commun. **19**, 1133 (1954); Z. analyt. Chem. **148**, 287 (1955).
[217] *J. E. Fildes*, Ind. Chem. Manufacturer **31**, 412 (1955); Analyt. Abstr. **3**, Nr. 1 (1956).
[218] *R. Lévy*, C. r. acad. sci., Paris **238**, 2320 (1954).
[219] *J. Körbl*, Coll. Czechoslov. Chemic. Commun. **20**, 948, 953, 1026 (1955); *J. Körbl* und *K. Blabolil*, Chem. Listy **49**, 1664 (1955).

Department of Chemistry, University of Toronto, Canada

The Separation of Rhodium and Iridium on a Microscale

By

A. D. Westland and **F. E. Beamish**

(Received January 25, 1956)

It is commonly acknowledged that the separation of rhodium and iridium is the most troublesome of all the analytical operations associated with the elements of the platinum group.

The earliest analytical separation is the bisulphate fusion[1] but this principle is probably still used only for refining. The *Gibbs* method using sodium sulphide[2] has recently received attention[3] but it appears to be inapplicable to small amounts of rhodium. In a procedure which has been much favoured, iridium is precipitated as ammonium chloroiridate from ammonium chloride solution[4]. This procedure, also used in large scale separations, is not satisfactory for accurate analytical work. It has been stated[5] that reprecipitation is not effective for purifying the precipitate.

The more promising principles which have been employed are selective reduction of the rhodium[5,6] and ion exchange[7–9]. Of these, *Gilchrist*'s reduction of rhodium by titanium(III) chloride is the best known. *Kember* and *Wells*[10] have recently published a simple chromatographic method which, although rapid and sensitive, is applicable to chloride solutions only. The other procedures have not been applied to very small amounts.

The reduction processes using titanium and chromium suffer from the instability of the reagent, the need for the addition of a large quantity of reductant, and the difficulty of its subsequent removal. It was thought that the first two of these difficulties could be eliminated by using electrochemical displacement with a metalloid or a semi-noble metal and that such a procedure would be effective for very small quantities.

Antimony in the form of a fine powder, was found to precipitate rhodium from a boiling solution whereas iridium was simply reduced from the four to the three valent state.

In a complete scheme of analysis being developed in this laboratory, rhodium and iridium are found in sulphuric acid solution after removal of the other four platinum metals. The presence of sulphuric acid did not interfere with the rhodium separation and all subsequent work was done on sulphuric solutions which had been fumed at about 200° C.

The problem resolved itself into devising methods of determination which could be applied to solutions containing sulphuric acid and antimony.

Experimental

Apparatus and Reagents. A Lumetron model 402 EF photoelectric colorimeter with 5-cm and 1-cm cells was used for absorbance measurements.

Standard Rhodium Solution: a solution of rhodium chloride in 0.05 *N* hydrochloric acid was standardized gravimetrically with thiobarbituric acid[10] and found to contain 0.206 mg per ml.

Standard Iridium Solution: a solution of iridium chloride in 0.05 *N* hydrochloric acid was standardized gravimetrically with 2-mercaptobenzothiazole[11] and found to contain 0.143 mg per ml.

These stock solutions were diluted with 0.5 *N* hydrochloric acid to one-tenth of the original concentration.

Separation of Rhodium from Iridium

As pointed out above, rhodium is displaced from solution by metallic antimony. The best conditions for this process were sought by analyzing filtrates from antimony treatments for rhodium. Serious losses of rhodium occurred when the antimony was not thoroughly mixed throughout the solution by vigorous boiling. In order to minimize these losses, the volume of the solution was kept as low as was convenient. Antimony of a sufficiently fine grain size should be used so that the mixture becomes opaque when the solution is boiled.

Procedure. The sample of iridium and rhodium in hydrochloric or sulphuric acid is placed in a 50-ml beaker and evaporated at a temperature not exceeding 200° C to approximately 0.5 ml, cooled, and diluted to about 8 ml. Then 75 mg of antimony dust are added and the mixture is boiled vigorously for one half hour, adding water as required to maintain the volume. The sample is filtered through a 4.25-cm Whatman No. 42 filter paper and the residue washed with 5 ml of water. The filtrate is analyzed for iridium and the residue for rhodium by procedures described below.

Qualitative tests on residues failed to reveal iridium. The quantities of rhodium in the filtrates were less than 1 μg using the recommended procedure.

Rhodium Determination

After slight modification, two colorimetric methods for rhodium determination were found to be applicable in the presence of antimony. The stannous chloride method[12] can be applied directly providing a standard curve is prepared from samples containing the same amount of dissolved antimony as is used to effect the rhodium separation. This is necessary as the absorbance characteristics of the rhodium complex with stannous chloride are changed in the presence of antimony.

The 2-mercapto-4,5-dimethylthiazole method[13] was used successfully. It was found desirable under the prevailing conditions to add twice the quantity of reagent recommended and to boil for two hours. A green color, caused by traces of oxidant, appeared in samples and blanks alike upon adding the reagent, but after the boiling period no interference from this cause was encountered.

Procedure. The filter paper containing the antimony and rhodium residue was placed in the beaker used for the displacement of the rhodium from solution and the beaker placed in a muffle furnace. The paper was ashed completely in ten hours at 400° C to 450° C. After cooling, the residue is broken up with a glass rod, 0.5 ml of concentrated sulphuric acid, 1 ml of 30% hydrogen peroxide, and 2 ml of concentrated hydrochloric acid are added in that order, with a cover glass in place. The samples are evaporated to 1 ml and the determination of rhodium is carried out using one of the color reagents mentioned above. If stannous chloride is used for the rhodium determination, 1 ml of hydrochloric acid is added and the solution diluted to 5 ml. A dense precipitate of antimony oxychloride forms but this redissolves immediately upon heating. If

Table I. Recovery of Rhodium

No.	Rhodium Taken μg	Iridium Taken μg	Color Reagent used	Rhodium Recovered μg	Error μg
1	40	—	MDT*	40.7	+ 0.7
2	40	—	,,	40.3	+ 0.3
3	40	—	,,	40.3	+ 0.3
4	40	—	,,	41.7	+ 1.7
5	60	58	,,	55	— 5
6	20	429	,,	19.8	— 0.2
7	16	142	,,	17.4	+ 1.4
8	8	287	,,	7.9	— 0.1
9	60	—	$SnCl_2$	57.4	— 2.6
10	60	195	,,	58.2	— 1.8
11	60	195	,,	60.8	+ 0.8
13	60	195	,,	58.2	— 1.8

* 2-Mercapto-4,5-dimethylthiazole.

2-mercapto-4,5-dimethylthiazole is used, the sample is first acidified with 10 ml of hydrochloric acid and treated in the usual way[13] except that twice the recommended quantity of reagent is added and the solution is boiled for two hours. With either reagent for rhodium, good sensitivity can be obtained by diluting to only 50 ml and measuring the absorbance of a 5-cm thickness of solution.

Results for rhodium carried through the complete procedure are given in Table I. Iridium was added to many of the samples but was not determined.

Iridium Determination

As it would be most convenient to determine the iridium directly in the filtrate from the rhodium separation, a method applicable in the presence of sulphuric acid and antimony was sought. The method using perchloric and phosphoric acids[14] failed to give reliable results when applied to samples which had undergone the antimony treatment. An attempt was made to determine the iridium by measuring the absorbance of a solution to which stannous chloride had been added and the solution heated. The absorption spectrum of such solutions is variable in character, however. Lack of reproducibility has been noted also by *Kember* and *Wells*[10].

As none of the published methods for determining iridium in acid solution seemed practicable, the method using *p*-nitroso-dimethylaniline[15] was adopted. Antimony precipitated during the color formation period, coprecipitating iridium with consequent low results. Various attempts were made to avoid this. Precipitation of the antimony by controlled hydrolysis in the presence of nitrite was tried without success, for the iridium was still coprecipitated. Limited success was experienced by extracting the antimony with purified ether. Solutions were saturated with chlorine to ensure that the antimony was in the pentavalent state, and made 9 *N* in hydrochloric acid. The antimony was sometimes incompletely extracted and the oxidation products of the ether were believed to be responsible for frequent large errors. In an attempt to suppress the effect of antimony, tartrate was added to samples from which the antimony was not removed. Iridium was affected as well. Fluoride was effective in preventing antimony precipitation and did not interfere with the reaction of the iridium. However, the fluoantimonate which was formed reacted with the color reagent resulting in high values.

A common method of separating antimony is to distil the trichloride from a fuming sulphuric acid solution by the slow addition of hydrochloric acid. This was found to be satisfactory for the separation from iridium.

Procedure. Ten milliliters of sulphuric acid and 0.5 g of hydrazine sulphate are added to the solution of iridium and antimony which is placed in a flask fitted with a dropping tube and a thermometer well.

A current of nitrogen is passed through the flask and the solution is heated to fuming. While the temperature is maintained between 160° and 200° C, 75 ml of concentrated hydrochloric acid are added dropwise, the antimony being allowed to escape. Temperatures in excess of 200° C are to be avoided, as low recoveries may be encountered. The acid is fumed to about 2 ml volume, at which point a brown coloration which is not due to iridium, may be observed. This does not appear to cause any difficulties when the iridium is subsequently precipitated. The concentrated acid solution is diluted to about 50 ml and the iridium separated and determined by a procedure described in a previous publication[15].

In this procedure, 1 g of sodium bromate and 50 mg of nickel in the form of its chloride are added to the boiling solution, and the p_H is adjusted to 6.7 to 7.5. The precipitate is separated and dissolved in aqua regia and the nickel removed on a column of Dowex 50 ion exchange resin. The iridium can then be determined colorimetrically with *p*-nitrosodimethylaniline.

Results for iridium carried through the complete procedure appear in Table II. The results of separation in which both elements were determined appear in Table III.

Table II. Recovery of Iridium

No.	Iridium Taken μg	Iridium Recovered μg	Error μg
1	58	58.9	+ 0.9
2	58	56.7	— 1.3
3	58	56.7	— 1.3
4	29	26.8	— 2.2
5	14.5	13.0	— 1.5
6	14.5	13.8	— 0.7
7*	14.5	14.9	+ 0.4

* Contained 20 mg of rhodium.

Table III. Separation of Rhodium from Iridium

No.	Iridium Taken μg	Iridium Recovered μg	Rhodium Taken μg	Rhodium Recovered μg
1	283	288	20	18.5
2	58	54.3	200	202
3	58	58.9	60	59
4	58	56.3	20	20.4
5	29	25	60	62
6	14.5	11	200	201
7	14.5	16	20	18.5

In two instances not recorded in the tables, when quantities of rhodium of more than 0.5 mg were taken, low recoveries resulted. This suggests that the antimony was coated completely with rhodium and so rendered inactive before the precipitation was complete. No attempt was made to extend the range for rhodium by adding more antimony.

The actual separation of the rhodium and iridium is very simple, rapid and sensitive. However, because the procedure for the separation of antimony and the determination of iridium is lengthy, a method for the determination of iridium in the presence of antimony and sulphate would be very welcome.

The authors are grateful for financial assistance from the National Research Council of Canada.

Summary

In response to the great need for methods of separation of rhodium and iridium, a procedure has been developed in which rhodium is displaced from a boiling, dilute sulphuric acid solution by antimony dust. A method is described for the separation of antimony from iridium by distilling the former as the trichloride after which the iridium is determined with *p*-nitrosodimethylaniline. The rhodium in the antimony residue may be determined with either stannous chloride or 2-mercapto-4,5-dimethylthiazole.

Zusammenfassung

Da ein gutes Verfahren für die Trennung von Rhodium und Iridium benötigt wird, wurde eine Methode untersucht, bei der das Rhodium aus kochender, schwach schwefelsaurer Lösung durch Antimonstaub gefällt wird. Das Rhodium im Niederschlag kann entweder mit Zinn(II)-chlorid oder mit 2-Merkapto-4,5-dimethylthiazol photometrisch bestimmt werden.

Das in Lösung gehende Antimon stört bei Bestimmung des Iridiums und wird deshalb als Trichlorid aus der Lösung ausgetrieben, wonach das Iridium mittels der Farbreaktion mit p-Nitrosodimethylanilin photometrisch bestimmt wird.

Résumé

Répondant à la grande nécessité de disposer de méthodes de séparation du rhodium et de l'iridium, les auteurs ont mis au point une technique dans laquelle le rhodium est déplacé par la poudre d'antimoine dans une solution d'acide sulfurique diluée et bouillante. Ils décrivent ensuite une méthode de séparation de l'antimoine de l'iridium par distillation du trichlorure d'antimoine; l'iridium est ensuite dosé par la p-nitrosodiméthylaniline. Quant au rhodium il peut être dosé dans le résidu d'antimoine soit par le chlorure stanneux, soit par le 2-mercapto-4,5-diméthylthiazole.

Literature

[1] *J. J. Berzelius*, Ann. Physik **13**, 533 (1828).
[2] *W. Gibbs*, Chem. News **7**, No. 169 (1863).
[3] *N. K. Pshenitsyn, I. A. Federov*, and *P. V. Simanovskii*, Izvest Sektora

Platiny i Drugikh Blagorod. Metal., Inst., Obschei i Neorg. Khim., Akad. Nauk. S. S. S. R. **22**, 22—27 (1948).

[4] *E. Leidie*, C. r. acad. sci., Paris **131**, 188 (1900).

[5] *R. Gilchrist*, Nat. Bur. Standards, J. Res. **9**, 547 (1932).

[6] *N. K. Pshenitsyn*, Izvest Pektora Platiny i Drugikh Blagorod. Metal., Inst. Obschei i Neorg. Khim., Akad. Nauk. S. S. S. R. **22**, 16—21 (1948).

[7] *E. W. Berg* and *W. L. Senn*, Analyt. Chemistry **27**, 1255 (1955).

[8] *M. L. Cluett*, *S. S. Berman*, and *W. A. E. McBryde*, Analyst **80**, 204 (1955).

[9] *P. C. Stevenson*, *A. A. Franke*, *R. Borg*, and *W. Nervik*, J. Amer. Chem. Soc. **75**, 4876 (1953).

[10] *N. F. Kember* and *R. A. Wells*, Analyst **80**, 735 (1955).

[11] *R. R. Barefoot*, *W. J. McDonnell*, and *F. E. Beamish*, Analyt. Chemistry **23**, 514 (1951).

[12] *E. B. Sandell*, Colorimetric Determination of Traces of Metals, 2nd Ed. New York and London: Interscience. 1950. p. 523.

[13] *D. E. Ryan*, Analyst **75**, 557 (1950).

[14] *G. H. Ayres* and *Q. Quick*, Analyt. Chemistry **22**, 1403 (1950).

[15] *A. D. Westland* and *F. E. Beamish*, Analyt. Chemistry **27**, 1776 (1955).

U. K. Atomic Energy Authority (Industrial Group), Windscale Works, Calderbridge, Cumberland

The Microdetermination of Carbon Dioxide, Oxygen, Carbon Monoxide, and Hydrogen in Gaseous Mixtures by the Krogh Method

By

J. K. Foreman

With 2 Figures

(Received February 23, 1956)

To meet the requirement for a simple and rapid method for determining several common gases in small volumes of sample the procedure described by *Price* and *Woods*[1], and originally developed by *Krogh*[2], was investigated. This technique is operated at atmospheric pressure and obviates the need for elaborate apparatus. A bubble of the gas under examination is entrapped in glycerol beneath a glass surface and observed through a low power microscope. Less than a microlitre of sample is required. Volume percentages of the component gases are determined by observing changes in the diameter of the bubble after immersion in suitable absorbents. These are contained in glass reaction vessels and transferences of the bubble are carried out under glycerol in bulb-operated capillary pipettes.

Reported applications of the technique have been surprisingly few. *Enss*[3], *Woano*[4] and more recently *Price* and *Woods* (l. c.) and *Slavyanskii* and *Krestnikova*[5] have used it for the analysis of bubbles formed in the manufacture of optical glass, and *Heal*[6] has employed an essentially similar approach in the analysis of small volumes of gas occluded in crystals. Further, these applications have been qualitative, or at the most semi-quantitative in nature. The purpose of the work to be described was to examine those features affecting the quantitative performance of the method, in particular secondary effects resulting from the use of liquid absorbents, with a view to developing a method of known quantitative performance-characteristics capable of convenient routine application.

Experimental

Apparatus

This differed only in detail from that employed by *Price* and *Woods*[1].

Reagents

Glycerol. A. R. quality heated to 150–200° C to remove water and stored in a desiccator over anhydrous calcium chloride.

Absorbents

For Carbon Dioxide. A 10% solution of Analar quality potassium hydroxide in glycerol.

For Oxygen. (a) 5% pyrogallol in 12 N sodium hydroxide. (b) 0.7% sodium hydrosulphite in 4 N sodium hydroxide.

For Carbon Monoxide. Ammoniacal cuprous chloride prepared by dissolving 20 g of freshly precipitated cuprous chloride in 100 ml of 6 N ammonium hydroxide 0.5 N with respect to ammonium chloride.

For Hydrogen. 1.4% colloidal palladium in saturated sodium picrate. This is essentially a sol of palladium metal in a dispersion medium of protalbinic acid. It was prepared according to the method given by *Price* and *Woods*[1], except that the lengthy dialysis involved in the preparation of the lyophilic protalbinic acid sol from its sodium salt according to the original method of *Paal*[7] was obviated by passing a solution of the sodium salt through a column of the cation exchange resin Amberlite IR 120 conditioned to the hydrogen form. Attempts to replace the dialysis stage in the isolation of the lyophobic palladium sol by ion exchange proved unsuccessful due to coagulation of the sol.

Technique and Operation

These have been fully described elsewhere[1, 8] and need only be summarised here. The original diameter of the sample bubble, contained in glycerol beneath a thin sheet of glass, is measured microscopically in units of a micrometer eyepiece. The bubble is then immersed successively in the appropriate reagents, washed free from excess reagent with glycerol after each immersion, and the diameter remeasured. Incomplete washing is readily revealed under the microscope, viscosity differences between glycerol and the reagent giving rise to irregularities at the surface of the bubble.

Factors Influencing the Scheme of Analysis

The chemical properties of the four gases, oxygen, carbon dioxide, carbon monoxide and hydrogen, together with those of the absorbents, impose certain restrictions on the sequence of absorption; for example,

carbon dioxide and oxygen are readily absorbed in ammoniacal cuprous chloride, carbon dioxide is absorbed in sodium hydrosulphite, and carbon monoxide is absorbed to a significant extent in colloidal palladium. Thus the order of analysis is necessarily carbon dioxide, oxygen, carbon monoxide and hydrogen, a sequence well suited to the observation that carbon dioxide dissolves at a measurable rate in glycerol. A gradual decrease in diameter of a sample bubble is indicative of the presence of carbon dioxide, and for accurate results it is necessary to extrapolate the initial bubble size to the moment of immersion in glycerol. Fig. 1, which depicts the rate of solution of carbon dioxide, and other components of measurable solubility, in glycerol, shows that for a fairly short hold-up between sampling and measurement a linear extrapolation is sufficient. In practice the time taken for a measurement is seldom greater than five minutes and the solubilities of hydrogen and carbon monoxide in glycerol may be ignored.

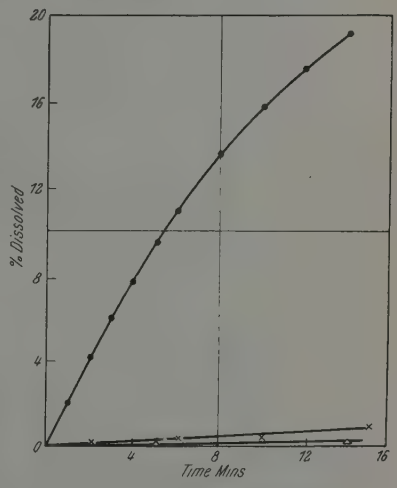


Fig. 1. Solution Rates in Glycerol
• Carbon dioxide
× Hydrogen
△ Carbon monoxide

Having established an absorption sequence ensuring chemical specificity of each reagent the quantitative performance of the method becomes dependent upon the extent of secondary effects such as the slow dissolution of a particular gas in a reagent with which it does not react chemically. The magnitude of such effects was examined for all contributing cases by taking each gas individually through the procedure to the stage where it was chemically absorbed. Nitrogen was included in this study since, although it cannot be determined directly, its solubility in the absorbents will affect the accuracy with which the other components can be determined. Except for carbon monoxide, which was prepared by the action of sulphuric acid on sodium formate, all gases were used directly from commercial cylinders without further purification, and to allow for possible chemical reactions of impurities each gas was allowed several minutes contact with the reagent before making the initial measurement of diameter. Cases where solubility occurred are plotted in Fig. 2, from which two features are evident. Firstly, from the stand-point of solubility

effects, pyrogallol appears preferable to sodium hydrosulphite as an absorbent for oxygen, although on manipulative grounds the latter reagent, being colourless, is to be recommended. Secondly, hydrogen is the only gas which exhibits appreciable solubility over the normal two minute period of immersion in the absorbents. The solubility of hydrogen may be readily allowed for by making two immersions of the bubble in the reagent for fixed periods of time; the chemical reaction is rapid and complete in the first immersion, and the rate of solution of hydrogen, which is seen from Fig. 2 to be virtually linear, is ascertained from the second immersion. This method of correction is preferable to a predetermined standard graph since the rate of solution of hydrogen appears to vary somewhat with the composition of the gas mixture.

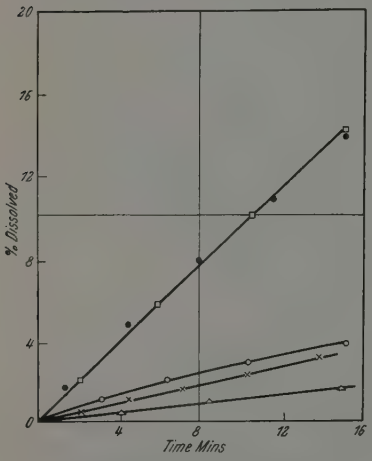


Fig. 2. Solution Rates in Pyrogallol, Sodium Hydrosulphite and Cuprous Chloride
○ Carbon monoxide in pyrogallol
× Carbon monoxide in sodium hydrosulphite
△ Hydrogen in pyrogallol
□ Hydrogen in sodium hydrosulphite
• Hydrogen in cuprous chloride

Results

Initial studies of the performance-characteristics of the technique were made on air and a mixture of air and carbon dioxide. The results are quoted in Tables I and II respectively. The standard deviations obtained clearly represent the most favourable case since hydrogen was not present and consequently secondary solubility effects did not occur. However, it can be predicted from Fig. 2 that no significant loss in accuracy or precision should occur due to the presence of hydrogen provided that pyrogallol is used to absorb oxygen. It is noteworthy that the standard deviations obtained are not appreciably greater than the standard deviation of measurement of volume differences with the apparatus used, indicating that chemical and manipulative errors are small.

Table I

Absorbent	No. of determinations	Mean % oxygen	Standard deviation
Sodium Hydrosulphite ...	12	20.96	0.22
Pyrogallol	11	20.84	0.30

Table II

Gas	Composition %	No. of determinations	Mean % composition found	Standard deviation
Carbon Dioxide	65.4	12	65.3	0.55
Oxygen.....	7.3	7	7.4	0.24

In Table III are shown some typical results of analyses of synthetic mixtures of oxygen, carbon dioxide, carbon monoxide and hydrogen. These are representative of the overall performance of the method. Here sodium hydrosulphite was used to absorb oxygen, and the need to correct for secondary solubility effects is apparent from the third and fourth columns of the table in which the corrected and uncorrected results are given. The total time for determination of the four components is about an hour.

Table III

Mixture	Composition %	Composition found %	
		Corrected	Uncorrected
A	CO_2 22.2	20.5	20.5
	O_2 5.6	4.9	9.0
	CO 30.3	28.2	33.1
	H_2 20.5	20.4	11.4
B	CO_2 14.8	13.3	13.3
	O_2 3.7	3.9	7.1
	CO 53.5	52.9	55.0
	H_2 13.7	14.0	9.2
C	CO_2 9.9	8.3	8.3
	O_2 2.5	2.1	5.0
	CO 35.7	35.0	40.6
	H_2 42.4	43.1	29.8

The results listed in Tables I, II and III were obtained using a microscope with objective and eyepiece magnifications of 10 and 6 respectively, thus permitting measurements on bubbles of volume 0.1 to 1.0μl approximately. With this system the finite width of the micrometer eyepiece cross-wires imposed a limit of detection of the order of 0.5% for a particular

Table IV

% Oxygen	No. of determinations	% oxygen found	Standard deviation
1.5	9	1.4	0.3

gas. Typical figures obtained for the analysis of minor constituents are given in Table IV which shows the reproducibility of the determination of oxygen present to the extent of 1.5% in nitrogen.

Smaller bubbles could be accommodated by working at increased magnification but manipulative difficulties would increase since all transfer operations would have to be performed under magnification.

Discussion

The method as described is relatively free from interference due to other gases commonly encountered; thus the oxides of sulphur and nitrogen, the halogen acid gases and hydrogen sulphide are all readily soluble in glycerol. It is possible to detect them if they are present in considerable quantity and if the delay between sampling and microscopic measurement is extremely short, but the rapid rate of solution readily distinguishes them from carbon dioxide.

A criticism of the technique is that it is necessary to assume that the bubble is spherical at the time of measurement. However, the experimental results can be used to show that, within the limit of experimental error, this assumption is justified. Referring to Table I, the absence of a significant bias on the oxygen in air determinations indicates clearly that the volumes of sample are linear functions of the cube of the measured diameters. If the initial volume of the bubble is successively increased a state will be reached at which the increasing upthrust will outweigh the surface tension and other physical forces tending to maintain the bubble as a sphere, and it will then reach equilibrium as an oblate spheroid. When this occurs the apparent volumes calculated from the observed circular section assuming spherical conditions will be greater than the true volume, the deviation increasing as the size of the bubble is increased. If this effect occurred with bubbles of the order 0.1 to 1.0 μl used in the experimental work then the results for, say, oxygen in air, should be higher the larger the initial diameter. No such evidence could be found and therefore any deviation from truly spherical conditions was too small to be detected.

The author wishes to thank Mr. *F. J. Woodman* who initiated this work, and Mr. *I. Waide* for technical co-operation. This paper is published by permission of the Managing Director, United Kingdom Atomic Energy Authority (Industrial Group).

Summary

The analysis of gases by the *Krogh* technique of entrapping a bubble under glycerol and exposing it to selective absorbents has been examined to assess its value as a means of determining quantitatively oxygen.

carbon dioxide, carbon monoxide and hydrogen in volumes of sample of the microlitre order. The method, after modifications to accommodate for non-specificity of the absorption reagents, has given satisfactory performance, and it possesses the additional advantage of simplicity of apparatus.

Zusammenfassung

Das gasanalytische Verfahren von *Krogh*, wonach eine Gasblase in Glycerin eingeschlossen und unter dem Mikroskop der Einwirkung selektiver Absorptionsmittel ausgesetzt wird, wurde geprüft, um seine Eignung zur quantitativen Bestimmung von Sauerstoff, Kohlendioxyd, Kohlenmonoxyd und Wasserstoff in Proben der Größenordnung von Mikrolitern festzustellen. Das Verfahren wurde modifiziert, um es der Verwendung nicht spezifischer Absorptionsreagenzien anzupassen, und läßt sich nun in befriedigender Form durchführen. Es bietet den zusätzlichen Vorteil der Einfachheit in apparativer Hinsicht.

Résumé

La technique d'analyse de gaz de *Krogh* qui consiste à emprisonner une bulle de gaz sous du glycerol et à l'exposer à des réactifs absorbants sélectifs a été éprouvée pour le dosage de l'oxygène, du gaz carbonique, de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène sur des échantillons dont le volume est de l'ordre de grandeur du microlitre. La méthode a fourni des résultats satisfaisants après certaines modifications destinées à tenir compte de la non spécificité des réactifs absorbants; elle présente l'avantage complémentaire de la simplicité de l'appareillage mis en oeuvre.

References

[1] *W. B. Price* and *L. B. Woods*, Analyst **69**, 117 (1944).
[2] *A. Krogh*, Skand. Archiv. Physiol. **20**, 279 (1908).
[3] *V. Enss*, Sprechsaal Keramik, Gas, Email **66**, 662 (1933).
[4] *W. G. Woano*, Optiko. Mekanik. Promyschlenost. **7**, 15 (1937).
[5] *V. T. Slavyanskii* and *E. N. Krestrikova*, Steklo. i. Keram. **10**, **11**, 11 (1953).
[6] *H. Heal*, Nature **172**, 30 (1953).
[7] *C. Paal*, Ber. dtsch. chem. Ges. **35**, 2195 (1902).
[8] *R. F. Milton* and *W. A. Waters*, Methods of Quantitative Microanalysis. London: Edward Arnold. 1949. p. 531.

From the Microanalytical Laboratory, Department of Organic Chemistry, The University, Liverpool, England

A Note on the Microdetermination of Chlorine in Organic Compounds

By

A. S. Inglis

(Received February 23, 1956)

The method[1] described previously for the microdetermination of chlorine, bromine and iodine in organic compounds has been refined in order to increase the scope and accuracy of chlorine determinations.

The original procedure for chlorine, which involved fusion with sodium peroxide, removal of the cations with an ion exchanger from the accurately diluted alkaline solution, and potentiometric titration of an aliquot with silver nitrate, gave high results when low sample weights were taken for substances with low chlorine contents. Titrations with sodium chloride solutions of various concentrations showed that the factor for the silver nitrate decreased with diminishing titre, apparently because the solubility of silver chloride became increasingly important. Concentration of the solutions may be avoided and reliable results still obtained simply by varying the weights of the samples in proportion to the expected chlorine values in order to give rise to approximately the same titre in the analysis as in the standardization. Although it is not practicable to weigh the sodium chloride (as is recommended in the original procedure) for standardizations involving titres of the order of 1 ml of 0.01 N silver nitrate, it is convenient to take an exactly 0.002 N solution from a microburette and dilute appropriately with distilled water and alcohol.

The selection of the sample weight is straightforward except with compounds of very high chlorine content when the most suitable amount may be too small to be weighed on a microchemical balance. One may then either make up the solution to 100 ml (instead of 50 ml) and take 25 ml, or one may use a larger aliquot of sodium chloride solution when standardizing the silver nitrate. The former modification is to be preferred for its simplicity but the latter for its accuracy.

On the other hand, substances with extremely low chlorine contents are best estimated by treating the analysis as a blank determination. Thus, after the substance has been fused in the bomb, the lid has been rinsed, and the cup and catalyst have been added to the rinsings, 10 ml of standard sodium chloride solution are introduced before the analysis is completed as described previously. Even when a low chloride value is encountered unexpectedly, the distinctive approach to the end-point in potentiometric titrations allows one to maintain accuracy by adding sodium chloride solution during the actual titration.

Slight improvements in the general method consist in the use of hot distilled water for rinsing, use of a constant weight (27 g) of exchanger, and titration of the solution with 0.01 N silver nitrate. Suspected losses during the boiling and rinsing processes were investigated by addition of sodium chloride to the volumetric flask instead of to the beaker. In this way it was found that the platinum-black catalyst may cause low results after it has been used for some time.

Summary

A method previously described for the determination of halogen in organic compounds has been modified to make it more suitable for the determination of chlorine.

Zusammenfassung

Ein seinerzeit beschriebenes Verfahren zur Bestimmung von Halogen in organischen Verbindungen wurde modifiziert. Es ist in dieser Form für die Bestimmung von Chlor besser geeignet.

Résumé

Modification d'une méthode antérieurement décrite pour le dosage des halogènes dans les composés organiques afin de la rendre plus appropriée au dosage du chlore.

Literature cited

[1] *A. S. Inglis*, Mikrochim. Acta [Wien] **1955**, 934.

Aus dem Institut für anorganische und analytische Chemie der Universität Graz

Nitratnachweis mit Phenarsazinsäure

Von

R. Pietsch

(Eingelangt am 9. März 1956)

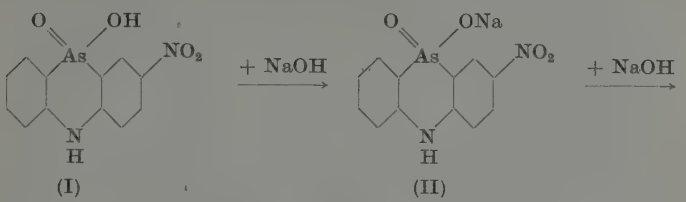
Im Zuge von Arbeiten mit organischen Arsinsäuren wurde bei Verwendung von Phenarsazinsäure wiederholt die Beobachtung gemacht, daß beim Ansäuern der Lösungen des Alkalisalzes dieser Verbindung mit Salpetersäure, also schon bei durchaus minimalen Konzentrationen an freier Säure, eine sehr intensive, gelbe Farbe auftrat. Die gleiche Beobachtung wurde gemacht, wenn solche Lösungen in Anwesenheit von Nitraten mit einer anderen Säure angesäuert wurden. Da diese Beobachtung immer nur in Anwesenheit von Nitratlösungen gemacht wurde und die gelbe Farbe in deren Abwesenheit niemals beobachtet werden konnte, lag es sehr nahe, eine Reaktion zwischen Phenarsazinsäure und freier Salpetersäure anzunehmen.

Nitrierungsreaktionen der Phenarsazinsäure sind bereits seit langer Zeit durch die Arbeiten von *H. Wieland* und *W. Rheinheimer*[1] bekannt, ebenso die zugehörigen Nitrierungsprodukte. Aber aus den Angaben der Literatur war nicht zu entnehmen, daß die Nitrierungsreaktion so leicht und rasch vor sich geht.

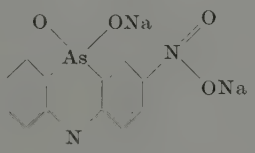
Versuche, die in dieser Richtung angestellt wurden, zeigten, daß die gelbe Farbe tatsächlich dem Nitrierungsprodukt eignet, das von *Wieland* und *Rheinheimer* angegeben wurde. Außerdem konnte beobachtet werden, daß die gelbe Farbe beim Alkalisieren der Lösung in Rot übergeht, dessen Farbtiefe weitgehend von der Alkalität der Lösung abhängig ist.

Das Auftreten der roten Farbe ist nach den oben genannten Autoren auf eine chinoide Struktur des Di-Natriumsalzes der p-Nitrophenarsazinsäure (III) zurückzuführen, während die gelbe Farbe der freien p-Nitrophenarsazinsäure (I) oder deren nicht chinoidem Mononatriumsalz (II)

zuzuordnen ist. Dieser Auffassung entsprechend nimmt auch die Intensität der Färbung mit steigender Alkalität zu und verschiebt sich in ganz konzentriert alkalischen Lösungen gegen rotviolett.



(I) (II)



(III)

Hinsichtlich der leichten Nitrierbarkeit besteht also eine Verwandtschaft zu 1,2,4-Phenoldisulfonsäure[2], die schon lange als Nachweis- und Bestimmungsreagens für Nitrat im Gebrauch ist[3], ebenso wie zu den verschiedenen Xylenolen[4] und vermutlich auch zu Diaminophenol[5].

Die stark ausgeprägte Farbtiefe des chinoiden Di-Natriumsalzes der p-Nitrophenarsazinsäure und die Leichtigkeit, mit der die Nitrierung der Phenarsazinsäure vor sich geht, bieten die Möglichkeit eines sehr empfindlichen Nachweises von Salpetersäure bzw. Nitration.

Experimenteller Teil

Die verwendete Phenarsazinsäure wurde auf dem von *H. Wieland* und *W. Rheinheimer* angegebenen Wege hergestellt.

Arbeitsvorgang: Zu einer kleinen Menge (zirka 1 ml) der auf Nitrat zu untersuchenden Lösung fügt man 1 ml einer wäßrigen, alkalischen, 0,3%igen Lösung von Phenarsazinsäure, die möglichst farblos sein soll[6], und schüttelt gut um. Hierauf setzt man die nötige Menge Säure (1 bis 1,5 ml konz. Schwefel- oder Salzsäure) zu und schüttelt um. Um die Nitrierungsreaktion in Gang zu bringen, wird, falls nötig, über freier Flamme erhitzt. Hierauf kühlt man unter fließendem Wasser rasch ab und setzt starkes Alkali zu, worauf sich die rote Farbe des chinoiden Salzes zeigt. Große Mengen Nitrat lassen sich schon an dem Auftreten einer gelben Farbe beim Erhitzen des Nitrierungsgemisches erkennen. Diese gelbe Farbe allein ist jedoch noch kein Beweis für das Vorhandensein von Nitrat.

Nitrierungsreaktion: Wie in der Arbeitsvorschrift ausgeführt, erfolgt die Nitrierungsreaktion in saurer Lösung. Sie ist von der Säurekonzentration abhängig. Erhöhung der Temperatur (eventuell kochen) und der Säurekonzentration ergeben bis zu einem gewissen Grade eine Erhöhung der Nachweisempfindlichkeit insoferne, als die Nitrierungsreaktion bei zu geringen Nitratmengen nicht einsetzt. Erhöht man jedoch in einem solchen Fall die Säurekonzentration, so erfolgt sie klaglos.

Zum Ansäuern kann Schwefelsäure oder Salzsäure in konz. Form verwendet werden. Phosphorsäure, Eisessig oder verd. Schwefelsäure lassen die Nitrierungsreaktion auch bei großen Nitratkonzentrationen nicht in Gang kommen. Die Verwendung von Schwefelsäure hat gegenüber Salzsäure den Vorteil, daß man mit ihr die Mischung aus Probelösung und Reagenslösung zuerst unterschichten kann und dann durch rasches Schütteln infolge der spontanen Erwärmung des Reaktionsgemisches die Nitrierungsreaktion plötzlich einsetzt, während man bei Verwendung von Salzsäure eigens erhitzen muß. Wie in der Arbeitsvorschrift angegeben, erfolgt die Reaktion bei einer Schwefelsäurekonzentration von 1 : 2 oder stärker im fertigen Nitrierungsgemisch am schnellsten und vollständig. Eine entsprechende Salzsäurekonzentration eignet sich bei nachherigem Aufkochen ebenso.

Bildung des chinoiden Di-Natriumsalzes der p-Nitrophenarsazinsäure: Die rote Farbe tritt sofort auf, wenn die stark saure Lösung nach Abkühlen mit konz. Alkali versetzt wird. Es ist hierbei einerseits möglich, konz. Natronlauge zu verwenden und das Nitrierungsgemisch damit nur zu überschichten, was besonders bei Anwesenheit gefärbter Fremdbestandteile anzuraten ist, in deren Gegenwart man die rote Farbe schwer erkennt. Die ganze Alkalilaugenschicht färbt sich schnell rot. Anderseits kann die ganze Nitrierungsmischung mit konz. Alkalilauge versetzt werden. Dazu ist allerdings meist ein großes Volumen Natronlauge erforderlich, was wieder ein großes Endvolumen und daher geringere Empfindlichkeit ergibt.

Wirft man hingegen in das kalte Nitriergemisch unter gleichzeitiger Kühlung festes, plätzchenförmiges Ätznatron, bis die Lösung alkalisch reagiert, so erhält man ein wesentlich kleineres Volumen und höhere Empfindlichkeit, die auch durch ausgeschiedene Salze nicht beeinträchtigt wird, sofern diese farblos sind und man sie etwas absitzen läßt.

Empfindlichkeit: Macht man das Nitriergemisch, bestehend aus 1 ml Untersuchungslösung, 1 ml einer 0,3%igen wäßrigen, alkalischen Phenarsazinsäurelösung und 1 ml konz. Schwefelsäure nach der angegebenen Arbeitsvorschrift mit 30%iger Natronlauge alkalisch, so lassen sich in dem Gesamtvolumen von zirka 15 ml noch 30 μg Nitration einwandfrei nachweisen. Setzt man hingegen zu dem gleichen Nitriergemisch (3 ml) festes Ätznatron zu, so erhält man noch bei Anwesenheit

von nur 3 μg Nitration einen einwandfreien Nachweis. Durch Vergleich der Farbe mit einem Blindwert läßt sich die Empfindlichkeit noch steigern.

Eine Verringerung des Endvolumens ist auch dadurch möglich, daß man die Phenarsazinsäure direkt in der zum Ansäuern verwendeten konz. Schwefelsäure löst.

Störungen: Keinerlei Störungen des Nachweises entstehen durch die Ionen Cl^-, Br^-, J^-, F^-, SO_4^{2-}, CH_3COO^-, JO_3^-, ClO_4^-, $C_4H_4O_6^{2-}$, BO_3^{3-}, $C_2O_4^{2-}$, SO_3^{2-}, WO_4^{2-}, MoO_4^{2-}, AsO_4^{3-}, AsO_3^{3-}, SiO_3^{2-}.

Eine analoge Reaktion, allerdings nur mit einer Empfindlichkeit von zirka 500 μg, zeigt das Nitrition. Die Ionen BrO_3^-, ClO_3^-, $S_2O_3^{2-}$, VO_4^{3-}, CrO_4^{2-}, CNS^- und $S_2O_8^{2-}$, ferner H_2O_2 stören in größerer Konzentration. 3 mg Nitrat lassen sich noch einwandfrei neben der gleichen Menge ClO_3^-, der zweifachen Menge CNS^-, CrO_4^{2-}, VO_4^{3-}, $S_2O_3^{2-}$, $S_2O_8^{2-}$ und der etwa zehnfachen Menge H_2O_2 nachweisen. Jedoch dürfen neben 3 mg Nitrat nicht einmal die gleiche Menge BrO_3^- und überhaupt kein Sulfidion anwesend sein, um den Nachweis zu ermöglichen.

Durch Oxydationsmittel wird hierbei die Phenarsazinsäure über braune Zwischenverbindungen zerstört; anderseits stört bei Anwesenheit von Thiosulfat oder Rhodanid sowohl deren Reduktionswirkung als auch die Ausscheidung von Schwefel. Durch höhere Reagenskonzentration können diese Störungen nicht behoben werden.

Kationen wie NH_4^+, K^+, Ni^{2+}, Cr^{3+}, Cu^{2+}, Fe^{3+}, Al^{3+}, Mn^{2+}, UO_2^{2+}, Ag^+, Erdalkalien usw. stören nicht, wenn man die im alkalischen Medium eventuell auftretenden Niederschläge absitzen läßt oder die Nitrierungsmischung mit Natronlauge überschichtet. Eisen(II) verhindert hingegen den Nachweis.

Durch die Indifferenz der angeführten Metallionen ist auch ein einfacher Weg zur Umgehung der Störungen verschiedener Anionen gegeben, der ja auch schon wiederholt bei ähnlichen Fällen eingeschlagen wurde[4,5,7,8] und auch hier erfolgreich ist.

Untersuchungen über die Möglichkeit einer quantitativen Auswertung dieser Farbreaktion sind im Gange.

Zusammenfassung

Es wird ein neuer qualitativer Nachweis von Salpetersäure bzw. Nitration beschrieben, der auf der Nitrierung von Phenarsazinsäure und der Bildung eines chinoiden Dinatriumsalzes des entstehenden Reaktionsproduktes beruht. Nähere Angaben über Empfindlichkeit und störende Ionen werden gemacht und Hinweise auf deren Beseitigung gegeben.

Summary

A description is given of a new qualitative test for nitric acid or nitrate ion. It is based on the nitration of phenarsazinic acid and the formation of

a quinoidal disodium salt of the resulting reaction product. Detailed statements are given regarding the sensitivity and the interfering ions and directions are given for their elimination.

Résumé

Description d'un nouvel essai qualitatif pour l'identification de l'acide nitrique ou de l'ion nitrique, fondé sur la nitration de l'acide phenarsazinique et la formation d'un sel quinoïde disodique du produit de réaction engendré. La sensibilité de la méthode est précisée ainsi que la nature des ions gênants et la façon de les éliminer.

Literatur

[1] *H. Wieland* und *W. Rheinheimer*, Ann. Chem. **423**, 1 (1921).

[2] *H. Sprengel*, Poggendorfs Ann. **121**, 188, zitiert nach Z. analyt. Chem. **3**, 115 (1864); *E. M. Chamot* und *D. S. Pratt*, J. Amer. Chem. Soc. **33**, 381 (1911).

[3] *Al. Grandval* und *H. Lajoux*, C. r. acad. sci., Paris **101**, 62 (1885), zitiert nach Z. analyt. Chem. **35**, 564 (1896); *W. Authenrieth* und *A. Funk*, Z. analyt. Chem. **52**, 137 (1913).

[4] *J. Blom* und *C. Treschow*, Z. analyt. Chem. **91**, 450 (1933); *A. C. Holler* und *R. V. Huch*, Analyt. Chemistry **21**, 1385 (1949), zitiert nach Z. analyt. Chem. **131**, 376 (1950).

[5] *D. Buznea* und *R. Cernatesco*, Ann. scient. Univ. Jassy **14**, 302, zitiert nach Chem. Zbl. **1927**, II, 140.

[6] *C. P. A. Kappelmeier*, Rec. trav. chim. Pays-Bas **49**, 84 (1930).

[7] *R. Cernatescu* und *E. Gheller*, Z. analyt. Chem. **101**, 402 (1935).

[8] *P. Woodhard*, Analyst **78**, 727 (1953), zitiert nach Z. analyt. Chem. **145**, 219 (1955).

Aus dem Medizinisch-chemischen Institut der Universität Bern

Nachweis der Lanthanone mit Dihydroxytartrat

Von

G. Beck

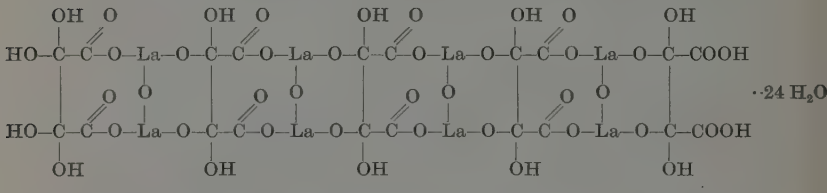
(Eingelangt am 26. März 1956)

Die Dihydroxyweinsäure ist wegen ihrer Anhäufung von Hydroxylgruppen außerordentlich gut befähigt, mit Metallionen Chelatbindungen einzugehen. Da die Lanthanone (Seltene Erden), wie schon lange bekannt, mit dem Oxalation und, wie kürzlich gezeigt wurde, mit Brenzcatechin stabile und schwerlösliche Chelatkomplexe bilden[1], war anzunehmen, daß dies auch mit Dihydroxyweinsäure (DHW) der Fall sein werde. Die Lanthanone geben in der Tat in neutraler und schwach mineralsaurer Lösung mit DHW käsige, zum Teil auch feine Niederschläge aus mikroskopisch feinen öligen Tröpfchen, die sich nach einiger Zeit in kleine schiefe Prismen umwandeln. Die Thoriumverbindung dagegen ist ein schleimiger Niederschlag, der sich nur schlecht abfiltrieren läßt. Wie bei den Oxalaten und den Brenzcatechinaten verhält sich auch hier das Calcium den Lanthanonen am ähnlichsten, die Fällung ist aber in verd. Säuren leichter löslich. Während jedoch das Calcium- und auch das Bariumsalz, wie schon *Fenton* beschrieb[2], einfache Zusammensetzung aufweisen, wie z. B. $Ca[OOCC(OH)_2]_2$, besitzen die Niederschläge der Lanthanone eine kompliziertere Formel.

Versetzt man die Lösung eines neutralen Lanthansalzes wie Sulfat oder Nitrat, mit einer frisch bereiteten Lösung von DHW, so erhält man nach dem Auswaschen mit Wasser und Aceton und Trocknen bei 30 bis 40° eine Verbindung, die nach dem Veraschen 49,30% La_2O_3 hinterläßt. Deren Verbrennungsanalyse ergab 9,05% C und 2,95% H. Wurde die Lösung vor der Fällung mit Ammoniumacetat abgepuffert, so ergab das Verglühen des so entstandenen Niederschlags 43,80% Rückstand und die Verbrennung 12,86% C und 3,34% H. Die erste Analyse führt zu der Formel $4\,La_2O_3 \cdot 5\,H_6C_4O_8 \cdot 24\,H_2O$.

Ber.	La_2O_3 49,28%	gef.	49,30%
	C 9,05%		9,07%
	H 2,95%		2,95%
	O 38,72%		38,78% (aus der Differenz)

Es ist anzunehmen, daß durch die Hydroxyl- und die Carboxylgruppen 5 Moleküle der DHW durch 8 Lanthanatome brückenartig verbunden und $8 \times 4\,H_2O$ vom Lanthan koordinativ gebunden werden.



Nach Abpufferung mit Ammoniumacetat erhält man durch Fällen mit DHW eine Verbindung, die nicht auf eine einfache Formel zu bringen ist. Es scheint, daß Essigsäure mit in den Komplex eingebaut wird. Die Berechnung der Formel aus der Verbrennungsanalyse und dem Glührückstand ergibt die Zusammensetzung $La_2O_3 \cdot C_8H_{25}O_{18.75}$. Für die Formel $4\,La_2O_3 \cdot 5\,H_6C_4O_8 \cdot 6\,CH_3COOH \cdot 23\,H_2O$ ergibt sich

Ber.	La_2O_3 43,64%	gef.	43,80%
	C 12,85%		12,86%
	H 3,34%		3,35%
	O 40,17%		40,09% (aus der Differenz)

Es wäre möglich, daß ein Teil der Sauerstoffbrücken durch Acetatreste ersetzt wird, wie man das auch bei den mehrkernigen Kobaltiaken kennt. Beim Scandium findet man ganz ähnliche Verhältnisse. Durch Zusatz von DHW zu Scandiumsulfat erhält man ein Salz von der Zusammensetzung $4\,Sc_2O_3 \cdot 5\,H_6C_4O_8 \cdot 8\,H_2O$, also vom selben Typus wie beim Lanthan. Der geringere Wassergehalt mag daher rühren, daß der Niederschlag bei etwas höherer Temperatur gefällt wurde.

Ber.	Sc_2O_3 34,38%	gef.	34,93%
	C 14,94%		14,72%
	H 2,87%		3,02%
	O 47,82%		47,33% (aus der Differenz)

Der etwas hohe Gehalt an Scandiumoxyd rührt möglicherweise von einer geringen Verunreinigung durch schwerere Lanthanone her. Durch Fällen aus einer Scandiumsulfatlösung in Gegenwart von Ammoniumacetat als Puffer erhält man wieder eine Substanz mit relativ niedrigem Sauerstoffgehalt bei wenig verändertem Wasserstoff- und Kohlenstoffgehalt. Dies deutet ebenfalls auf die Gegenwart von Essigsäure hin. Für die Formel $8\,Sc_2O_3 \cdot 7\,H_6C_4O_8 \cdot 6\,CH_3COOH$ ergibt sich:

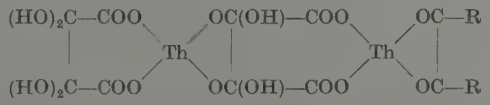
Ber.	Sc_2O_3 38,07%	gef.	38,11%
	C 16,55%		16,60%
	H 2,90%		2,93%
	O 42,48%		42,36% (aus der Differenz)

Die Dihydroxytartrate erleiden namentlich bei Siedehitze leicht Zersetzung zu Tartronat und Carbonat. Die Analysen lassen sich jedoch auch unter dieser Annahme nicht auf einfache Verbindungen zurückführen. Es scheint, daß die DHW durch Komplexbildung mit Lanthanonen stabilisiert wird. Die Zusammensetzung der acetathaltigen Verbindungen ist jedenfalls sehr abhängig von der Acidität und der Konzentration der einzelnen Reaktionspartner.

Zur Darstellung der Thoriumverbindung wurde Thoriumnitrat mit DHW versetzt, der schleimige Niederschlag abfiltriert und mit Aceton behandelt, um das Trocknen zu beschleunigen. Die Verbrennungsanalyse ergab die Zusammensetzung $ThO_2 \cdot H_6C_4O_8 \cdot 3\,H_2O \cdot {}^2/_3\,C_3H_6O$. Aceton hatte also das Hydratwasser zum Teil ersetzt.

Ber.	ThO_2 48,69%	gef.	48,68%
	C 13,38%		13,41%
	H 2,97%		3,01%
	O 34,95%		34,89% (aus der Differenz)

Bei der Thoriumverbindung handelt es sich wahrscheinlich um eine hochmolekulare Verbindung, die dadurch zustande kommt, daß das vierwertige Thorium je zwei Carboxyl- und zwei Hydroxylgruppen des nächsten DHW-Moleküls besetzt; und die Anhäufung von Hydroxylgruppen begünstigt Dipolverbindungen, so daß auch Aceton gebunden werden kann.



Es ist nun auffällig, daß bei Lanthan und Scandium das Verhältnis Oxyd : DHW = 4 : 5 auftritt; es scheint hier eine andere Anordnung vorzuliegen. Man könnte annehmen, daß die fünf DHW-Ionen die fünf Ecken einer vierseitigen Pyramide besetzen und die acht Lanthan- bzw. Scandiumatome auf den acht Kanten die Verbindung und den Zusammenhalt herstellen.

Die Nachweisgrenze für Gadolinium liegt etwa acht- bis zehnmal tiefer als für Yttrium. Da das Yttrium bei gewissen Trennungsmethoden zum Gadolinium wandert und von diesem nur schwer zu trennen ist, wurde untersucht, wieweit das leichter lösliche Yttriumdihydroxytartrat herausgelöst werden kann. Es wurde eine Fraktion mit dem mittleren Atomgewicht 108 mit etwa 70% Y und zirka 30% Gadolinium und

Dysprosium mit DHW gefällt und der Niederschlag mit Ammoniumcarbonat und Ammoniak digeriert, wobei ein Teil des Niederschlages in Lösung ging. Der ungelöste Anteil wurde abfiltriert und im Filtrat das Atomgewicht des Yttrium-Gadoliniumgemisches nach der synthetischen Sulfatmethode zu 103 bestimmt. Dies würde etwa einem 80%igen Yttrium entsprechen. Der mit Ammoniumcarbonat digerierte Niederschlag ergab ein mittleres Atomgewicht von 113 mit zirka 65% Yttrium. Es läßt sich also eine gewisse Trennung erzielen.

Die Erfassungsgrenze beträgt für Lanthan 30 μg/ml, für Yttrium 100 μg/ml, für Gadolinium 10 μg/ml und für Erbium 50 μg/ml. Ähnlich wie bei den komplexen Brenzcatechinaten scheint beim Gadolinium ein Minimum der Löslichkeit vorzuliegen. Einen Vergleich der Spezifität der Reaktion zeigt folgende Übersicht: Keine Reaktion in zirka 5%iger neutraler Lösung beobachtet man bei den Ionen von Be, Mg, Sr, Ba, Hg, Al, In, Tl, Ti, Sn, V, Bi, bei $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$, UO_2^{2+}, Mn, Re(VII), Fe(II), Fe(III) und Cd. Wird die freie Säure mit Ammoniumacetat abgestumpft, so geben Mn, Sr, Ba und Fe(II) amorphe Fällungen. In Ammoniak bilden die Ionen Zn^{2+}, Cd^{2+}, Hg^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Be^{2+}, Cu^{2+}, Ag^{+}, Al^{3+}, Ti^{4+} (mit H_2O_2), Pb^{2+}, ZrO^{2+} und Bi^{3+} lösliche Komplexe. Lösungen von Gold(III)-chlorid werden von DHW durch Bildung von kolloidalem Gold erst violett, dann blaugrün gefärbt, Palladium- und Platinchlorid geben erst bei Siedehitze allmählich schwarzes Metall. Mit Kupfer(II)-verbindungen entsteht ein hellblauer Niederschlag, der sich in Ammoniumacetat auflöst, während der Silberniederschlag darin unlöslich ist. Der Bleiniederschlag bildet zum Teil stark lichtbrechende Oktaeder und moosartige Aggregate und löst sich in Ammoniak und in überschüssiger DHW. Molybdatlösungen werden erst gelblich, dann braunviolett, Wolframatlösungen hellgelb gefärbt. Grünes Chlorochrom(III)-chlorid gibt nach Abpufferung mit Ammoniumacetat einen empfindlichen, aus mikroskopischen Würfelchen bestehenden Niederschlag, während die ammoniakalische Manganlösung langsam einen braunen Niederschlag von Mangan(III)-hydroxyd ausfallen läßt. Zirkonylchlorid gibt mit wenig DHW einen Niederschlag, der aber im Überschuß von DHW und in Ammoniak löslich ist. Nur Calcium und Thorium geben neben den Lanthanonen in schwach mineralsauren Lösungen Niederschläge, die sich auf Zusatz von Ammoniumacetat verstärken und in 30%iger Essigsäure nicht auflösen. Die Calciumverbindung ist aber in verd. Mineralsäuren leichter löslich. Bemerkenswert ist der relativ große Unterschied zwischen Calcium und Strontium. Eine 10%ige Strontiumchloridlösung reagiert nicht sichtbar mit DHW, erst nach Zusatz von Ammoniumacetat fällt ein dichter Niederschlag aus, der sich bis auf eine leichte Trübung in 30%iger Essigsäure löst. Dagegen trübt sich eine verdünntere Calciumchloridlösung sofort mit DHW und hellt

sich mit 30%iger Essigsäure nicht auf. Titanlösungen reagieren mit DHW unter Bildung gelber Komplexe, ähnlich wie sie dies auch mit Brenzcatechin und Chromotropsäure tun.

Der Stiftung zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung an der Bernischen Hochschule sei auch an dieser Stelle der beste Dank für die gewährten Mittel ausgesprochen.

Zusammenfassung

Die Dihydroxyweinsäure gibt mit den Lanthanonen schwerlösliche Niederschläge, die einen empfindlichen Nachweis gestatten. Die Konstitution der charakteristischen Chelatkomplexe wird diskutiert.

Summary

A sensitive test for lanthanum ions is provided by the precipitate slightly soluble given with dihydroxytartaric acid. The constitution of the characteristic chelate complex is discussed.

Résumé

L'acide dihydroxytartrique donne avec les ions lanthane des précipités peu solubles qui permettent de les identifier avec sensibilité. Discussion de la constitution des complexes chelatés caractéristiques.

Literatur

[1] *G. Beck*, Mikrochim. Acta [Wien] **1954**, 337.
[2] *H. J. H. Fenton*, J. Chem. Soc. London **73**, 472 (1898).

Aus dem Institut für organische Chemie der Universität Ljubljana, Jugoslawien

Beitrag zur quantitativen Bestimmung der Mutterkornalkaloide auf Papierchromatogrammen

Von

J. Kolšek

Mit 2 Abbildungen

(Eingelangt am 15. März 1956)

Obwohl der Analytik der Mutterkornalkaloide schon viel Arbeit gewidmet wurde, fehlt es noch immer an chemischen Methoden zur exakten quantitativen Bestimmung der einzelnen Alkaloide in einem Gemisch. Die Konstitution der bis jetzt bekannten Vertreter dieser Stoffklasse wurde in erster Linie durch *A. Stoll* und Mitarbeiter geklärt und dementsprechend werden die Mutterkornalkaloide in die Ergotamin-, Ergotoxin- und Ergobasingruppe eingeteilt[1]. Trotzdem scheint die Reihe dieser Alkaloide noch nicht abgeschlossen zu sein; denn in letzter Zeit wurden durch *Pöhm*[2] zwei neue wasserunlösliche Alkaloide entdeckt und mit den Namen Ergohexin und Ergoheptin bezeichnet. *Macek*[3] berichtet über ein weiteres neues Alkaloid vom Ergotoxintypus, dessen Konstitution noch nicht voll geklärt ist. In allen Fällen handelt es sich bei den Vertretern dieser Stoffklasse um sehr nahe chemische Verwandtschaft, die eine sehr große Ähnlichkeit der physikalischen Eigenschaften mit sich bringt. Die Auftrennung eines Gemisches von Mutterkornalkaloiden wird deshalb sehr erschwert und kann oft nur mit beträchtlichem Substanzverlust durchgeführt werden. Eine direkte Bestimmung einzelner Komponenten im Gemisch ist nicht durchführbar, da es an Reaktionen mangelt, die für einzelne Reinalkaloide spezifisch wären.

Die einzige Möglichkeit, eine relativ einfache und schnelle Auftrennung des Alkaloidgemisches herbeizuführen, bietet das chromatographische Verfahren. Man kennt heute Systeme von Lösungsmitteln, die nicht nur die Auftrennung der Reinalkaloide unter sich, sondern auch von

den wenig wirksamen Stereoisomeren erlauben[7]. In dieser Hinsicht wurde vor allem die papierchromatographische Arbeitsmethodik ziemlich weit entwickelt, so daß es heute ohne weiteres möglich ist, ein Rohgemisch von Mutterkornalkaloiden recht schnell qualitativ zu bewerten.

Die quantitative Bestimmung der Mutterkornalkaloide auf papierchromatographischem Wege stößt dagegen immer noch auf Schwierigkeiten. Diese Trennungsmethode ist schon an und für sich ein für die Untersuchung minimaler Substanzmengen geeignetes Mikroverfahren. Besonders bei den Mutterkornalkaloiden, wo es sich um viele Komponenten handelt, fällt nach erfolgter Auftrennung in einzelne Flecken eine äußerst geringe Menge Substanz an und diese soll nun quantitativ erfaßt werden. Bei der Säulenchromatographie liegen die Verhältnisse etwas günstiger, da hierbei mehr Substanz zur Anwendung gelangen kann und im Eluat die Bestimmung etwas erleichtert wird. Da aber anderseits diese Methode mehr Zeit in Anspruch nimmt und ihr Trenneffekt vor allem auf dem Gebiet der Mutterkornalkaloide gegenüber der Papierchromatographie bei weitem geringer ist, wird allgemein der papierchromatographischen Trennung der Vorzug gegeben. Daher ist im Schrifttum eine größere Anzahl von Arbeiten zu finden, die die Möglichkeit einer quantitativen Auswertung der Papierchromatogramme behandeln.

Von den üblichen Methoden dieser Art muß bei den Mutterkornalkaloiden ein größerer Teil als ungeeignet abgelehnt werden. Die quantitative Bestimmung erfolgt entweder direkt auf dem Papier oder nach der Elution der Alkaloide aus den Chromatogrammen. Eine annähernde direkte Bestimmung der Alkaloidmenge auf dem Papier kann durch den Vergleich der Intensität im UV-Licht blau fluoreszierender Flecke mit Vergleichslösungen verschiedener Konzentration erfolgen. Diese Methode benutzten *Foster*, *Macdonald* und *Jones*[4] und stellten fest, daß Fehler bis zu $\pm$ 20% auftreten können, was darauf zurückzuführen ist, daß der Vergleich visuell durchgeführt wird, außerdem aber die Fluoreszenz bei den einzelnen Alkaloiden verschieden ist[5]. Eine weitere Methode zur quantitativen Auswertung der Papierchromatogramme besteht in der Planimetrierung der Flecke, die mit der Konzentration in direktem Zusammenhang steht. Auch diese Methode gab für Mutterkornalkaloide keine zufriedendstellenden Resultate[4]. Ebenso scheiterten die Versuche, die mittels geeigneter Reagenzien hervorgerufenen Farbflecke auf dem Papier mit denjenigen zu vergleichen, die mit Standardlösungen verschiedener Konzentrationen erhalten werden. Zur Auslösung der Farbreaktion wurde p-Dimethylaminobenzaldehyd, gelöst in Butanol und Salzsäure, verd. Jodlösung, und ein modifiziertes *Dragendorff*sches Reagens verwendet[6]. Auch bei diesen Methoden waren erhebliche Fehler zu verzeichnen.

An Stelle eines visuellen Vergleiches der Farbintensität zweier Flecke auf den Papierchromatogrammen könnte diese mittels eines photoelektrischen Densitometers gemessen werden. Da aber praktisch nur das *Van Urk*sche Reagens mit den Mutterkornalkaloiden intensiv gefärbte Verbindungen liefert, zu deren Bildung konz. Schwefelsäure als Kondensationsmittel zugegen sein muß, stellen sich auch hier Schwierigkeiten in den Weg, die mit diesem Reagens benetzten Papiere mit dem Densitometer zu untersuchen.

Als letzte in Betracht kommende Möglichkeit, Mutterkornalkaloide nach erfolgter papierchromatographischer Trennung quantitativ zu erfassen, bleibt die Elution der Substanzen vom Papier und die Bestimmung des Alkaloidgehaltes im Eluat auf kolorimetrischem Wege. Aber auch diese auf den ersten Blick einfache Methode liefert — wie hier gezeigt werden soll — nur unter gewissen Umständen einwandfreie Resultate. Schon *Brindle*, *Carless* und *Woodhead*[6] stellten fest, daß beim Eluieren der Alkaloide vom Papier merkliche Verluste eintreten können, was auf eine unvollkommene Desorption der Substanz von der Zellulose zurückzuführen ist. Die genannten Autoren konnten auf diese Weise im besten Falle 96% der Alkaloide wiederfinden, die Verluste beim Ergotoxin betrugen sogar bis zu 22%. Dabei wurde die Lage einzelner Alkaloidfraktionen auf dem Chromatogramm im UV-Licht festgestellt, die markierten Stellen ausgeschnitten und mit verschiedenen Lösungsmitteln eluiert.

Bei einer Reihe von Versuchen konnten wir feststellen, daß die Verluste bei dieser Arbeitsmethode von der Belichtungszeit mit UV-Strahlen abhängig sind. Es soll gezeigt werden, daß diese Methode beim Nachweis der Flecke mit UV-Licht nur noch ein relatives Verhältnis der Alkaloidmenge in einzelnen Fraktionen genau zu bestimmen erlaubt, daß sie dagegen zu einer exakten Bestimmung des absoluten Gehaltes einzelner Alkaloide nicht geeignet ist.

Eigene Untersuchungen

Verschiedene Autoren versuchten der irreversiblen Adsorption der Alkaloide auf dem Papier auf verschiedene Weise aus dem Wege zu gehen. Die Papierstreifen wurden in einen Trog gehängt und durch das Aufsteigen des Lösungsmittels die Substanz in ein Gefäß eluiert, in dem die kolorimetrische Bestimmung stattfand. *Brindle*, *Carless* und *Woodhead*[6] benutzten zu diesem Zweck 50%iges Äthanol, *Thielman*, *Lang* und *Kaiser*[8] dagegen eine alkoholische Lösung von Weinsäure und erhielten einen durchschnittlichen Fehler von 3,4%. Auf interessante Weise lösten *Pöhm* und *Fuchs*[5] dieses Problem. Sie schütteln die herausgeschnittenen, im UV-Licht fluoreszierenden Zonen auf dem Papier getrennter Alkaloide in einer Schliffeprouvette mit einem Gemisch von 1 Vol.-Teil 1%iger

wäßriger Weinsäurelösung und 2 Vol.-Teilen p-Dimethylaminobenzaldehydreagens, bis eine Papierzerfaserung eintritt. Die blaugefärbte Lösung wird durch eine Glassinternutsche filtriert und die klare Lösung kolorimetrisch gemessen. Auf diese Weise konnte die Gesamtmenge der auf das Papier aufgebrachten Alkaloide wiedergefunden werden.

Obwohl die Genauigkeit dieser Methode schon von den Autoren selbst überprüft und dann wiederholt von *Macek* und Mitarbeitern bestätigt wurde[9], unterließen wir nicht, dieses Verfahren bei dieser Gelegenheit noch einmal einer Nachprüfung zu unterwerfen. Ähnlich wie *Pöhm* und *Fuchs* ließen wir verschiedene, doch jeweils gleiche Mengen einer Chloroformlösung der Basen in einer Eprouvette und dann auf einem Stück Filterpapier (Schleicher & Schüll 2043b) verdunsten. Da wir eine papierchromatographische Trennungsmethode mit Formamid-Benzol ausgearbeitet haben[7], wurde parallel ein weiterer Versuch durchgeführt, bei dem die Papierstreifen mit 50%iger äthanolischer Lösung von Formamid imprägniert wurden. Die Lösung der Alkaloidbasen in Chloroform wurde mittels einer mit Quecksilber geeichten Kapillare abgemessen, deren Volumen 0,0168 ml betrug. Die nach der Messung mit dem lichtelektrischen Kolorimeter nach *B. Lange* in Küvetten von 1 cm Schichtdicke erhaltenen Extinktionswerte sind in der Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1

Die Messung erfolgte	Gemessene Extinktionswerte				
	1 Vol.	2 Vol.	3 Vol.	4 Vol.	5 Vol.
Nach Verdunsten der Alkaloidlösung in einer Eprouvette	0,048	0,099	0,131	0,168	0,192
Nach Verdunsten der Alkaloidlösung auf unvorbehandeltem Filterpapier	0,049	0,098	0,131	0,170	0,196
Nach Verdunsten der Alkaloidlösung auf imprägniertem Filterpapier	0,047	0,094	0,132	0,169	0,191

Die Resultate zeigen, daß nach dieser Methode tatsächlich eine vollkommene Extraktion der Alkaloide aus dem Papier zu erreichen ist. Der Verlauf der Extinktionskurve ist für den Bereich kleinerer Konzentrationen geradlinig, bei höheren Konzentrationen ist eine geringe Krümmung der Kurve zu verzeichnen. Wichtig ist die Tatsache, daß Formamid als immobile Phase keinen störenden Einfluß auf die Farbbildung ausübt.

Die Reaktion zwischen den Mutterkornalkaloiden und p-Dimethylaminobenzaldehyd führt zur Bildung blaugefärbter Verbindungen, deren Struktur von *M. Pöhm*[10] eingehender studiert und beschrieben wurde. Obwohl *Allport* und *Cocking*[11] dem *Van Urk*schen Reagens $FeCl_3$ zusetzten, wonach das Erwärmen des Reaktionsgemisches und die Einwirkung von

Tageslicht umgangen werden könnten, wurde festgestellt, daß Belichtung — besonders mit UV-Strahlen — die Farbintensität merklich steigert. Von diesem Effekt wurde schon beim qualitativen Nachweis der Mutterkornalkaloide auf Papierchromatogrammen Gebrauch gemacht[12,7]. Dasselbe Verfahren wendeten auch *Silber* und *Schulze*[13] bei der quantitativen Bestimmung kleiner Alkaloidmengen in Einzelsklerotien an. Diese Autoren setzten Alkaloidlösungen nach Zusatz des *Van Urk*schen Reagens dem UV-Licht aus und prüften die Abhängigkeit der Farbintensität von der Belichtungszeit. Dabei wurde gefunden, daß eine gewisse Belichtungsdauer auf die Farbbildung fördernd wirkt, längeres Belichten dagegen infolge Zersetzung der Alkaloide eine Abnahme der Extinktionswerte herbeiführt.

Auf Grund dieser Versuchsergebnisse lag der Gedanke nahe, den gleichen Effekt auch für die Steigerung der Farbintensität der Papierchromatogrammflecke heranzuziehen, um auf diese Art minimale Alkaloidmengen leichter quantitativ zu erfassen. Papierstreifen (Schleicher & Schüll 2043 b) von 1 cm Breite und 5 cm Länge wurden mit einer 50%igen äthanolischen Lösung von Formamid imprägniert, mit Hilfe der Kapillare verschiedene Volumina einer Lösung der Alkaloidbasen in Chloroform aufgebracht und verdunsten gelassen. Dazu wurde ein Gemisch sämtlicher Mutterkornalkaloide verwendet, wie es bei der Extraktion der Droge anfällt. Die Papierstreifen wurden dann kurz über die Oberfläche einer Lösung von *Van Urk*schem Reagens gezogen, auf eine Polyvinylplatte gelegt und dem UV-Licht ausgesetzt. Als Lichtquelle diente eine Quarzlampe (Höhensonne); dabei waren die Streifen 10 cm vom Lichtbogen entfernt. Nach dem Belichten wurden die Streifen zerschnitten und in Eprouvetten in oben beschriebener Weise mit einem Gemisch von Weinsäure und p-Dimethylaminobenzaldehydlösung (1 : 2) behandelt. Nach 5 Minuten langem kräftigen Schütteln, wobei schon Papierzerfaserung eintritt, wurde die Lösung noch 1 Stunde stehengelassen, danach filtriert und zur Messung gebracht.

Die Farbintensität der Flecke auf dem Papier nahm mit der Belichtungsdauer stark zu. Diese wurde deshalb verlängert, um festzustellen, wann das Maximum der Farbintensität erreicht wird. Die Messungen zeigten dagegen überraschenderweise, daß bei einer Belichtungsdauer bis zu 7 Minuten praktisch immer die gleiche Farbintensität erreicht wird. Beim Stehenlassen in der Lösung strebt die Farbbildung einem Endpunkt zu, der nach einiger Zeit erreicht wird, unabhängig davon, bis zu welcher Intensität die Farbbildung während des Belichtens fortgeschritten ist. Wurde die Belichtungsdauer über 10 Minuten erhöht, konnte dagegen wieder eine Abnahme der Extinktionswerte verzeichnet werden, was auf eine Zersetzung schließen läßt. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in der Tabelle 2 zusammengestellt:

Tabelle 2

Belichtungsdauer Minuten	Gemessene Extinktionswerte		Mittelwert
1	0,031	0,031	0,031
3	0,032	0,033	0,0325
5	0,030	0,032	0,031
7	0,030	0,031	0,0305
10	0,027	0,027	0,027
15	0,023	0,023	0,023

Eine weitere Überraschung war die Feststellung, daß die unbelichteten Alkaloide beim Entwickeln der Farbe nach dem Verfahren von *Pöhm* und *Fuchs* höhere Extinktionswerte lieferten, obwohl beim Belichten mit UV-Strahlen die Farbintensität merklich gesteigert wird. Es sollte durch weitere Versuche festgestellt werden, ob die Abnahme der Farbintensität mit der absoluten Alkaloidmenge in irgendwelchem Zusammenhang steht. Jeweils gleiche Alkaloidmengen wurden einmal ohne, das andere Mal nach Belichten mit UV-Licht nach derselben Methode mit *Van Urk*schem Reagens entwickelt und dann aus dem Papier extrahiert. Nach der Filtration durch eine Glassinternutsche wurde die klare Lösung zur Messung gebracht. Die Tabelle 3 zeigt Resultate dieser Messungen.

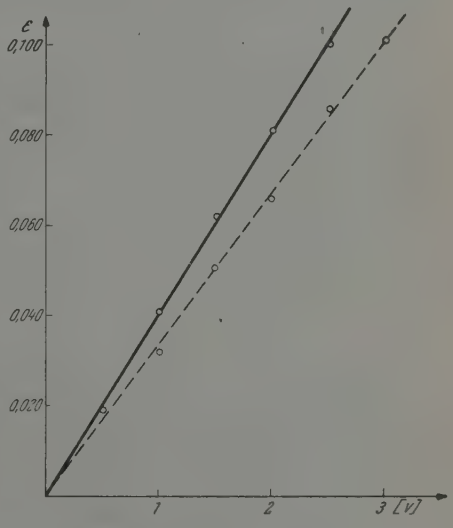


Abb. 1. Einfluß des Belichtens mit UV-Licht auf die Bildung der Farbe

——— unbelichtet
– – – – mit *Van Urk*schem Reagens entwickelt und belichtet
1 V = 0,0168 ml

Aus der graphischen Darstellung der ersten Zahlenreihe (Abb. 1) ist ersichtlich, daß die Extinktionswerte nach dem Belichten ebenso auf einer Geraden liegen, wie die stets im gleichen Verhältnis dazu ohne Belichtung erhaltenen Werte. Ein geradliniger Kurvenverlauf wurde auch erhalten, wenn die Belichtungsdauer nicht gemessen wurde, soferne sie nur nicht über 7 Minuten verlängert wurde.

Tabelle 3

Art der Farbentwicklung	Extinktionswerte für						ε belichtet/ ε unbelichtet
	0,5 Vol.	1 Vol.	1,5 Vol.	2 Vol.	2,5 Vol.	3 Vol.	
Belichtet mit UV-Licht	—	0,032	0,051	0,066	0,086	0,101	0,83
Unbelichtet.....	0,019	0,041	0,062	0,081	0,100	—	

Art der Farbentwicklung	Extinktionswerte für					ε belichtet/ ε unbelichtet
	1 Vol.	2 Vol.	3 Vol.	4 Vol.	5 Vol.	
Belichtet mit UV-Licht....	0,038	0,073	0,110	0,146	0,182	0,84
Unbelichtet.....	0,044	0,091	0,133	0,180	0,218	
Belichtet mit UV-Licht....	0,033	0,064	0,099	0,136	0,163	0,84
Unbelichtet.....	0,039	0,083	0,119	0,151	0,178	

Die Gründe für eine Herabsetzung der Farbintensität nach Bestrahlung mit UV-Licht durch Elution erhaltener Lösungen könnten entweder in der Zersetzung der Alkaloide liegen oder sie müssen in einer durch UV-Strahlen ausgelösten zusätzlichen irreversiblen Adsorption der Alkaloide auf der Zellulose zu suchen sein. Um dies zu entscheiden, wurden verschiedene Mengen einer Chloroformlösung der Alkaloide auf mit Formamid imprägnierten Papierstreifen verdunstet und ohne vorhergehende Benetzung mit *Van Urk*schem Reagens dem UV-Licht ausgesetzt. Nach dem Eluieren wurden folgende Resultate verzeichnet:

Tabelle 4

Belichtungsdauer Minuten	Gemessene Extinktionswerte für				
	1 Vol.	2 Vol.	3 Vol.	4 Vol.	5 Vol.
$^1/_2$	0,040	0,081	0,115	0,155	0,187
1	0,039	0,073	0,113	0,146	0,172
2	0,036	0,071	0,111	0,145	0,168
3	0,033	0,064	0,099	0,136	0,163

Aus der graphischen Darstellung dieser Messungen (Abb. 2) ist ersichtlich, daß auch in diesem Fall die Herabsetzung der Extinktionswerte mit der Belichtungsdauer in direktem Zusammenhang steht. Dieser Effekt tritt auch dann auf, wenn die Alkaloide vor der Reaktion mit *Van Urk*schem Reagens belichtet wurden.

Weiters wurden zur Klärung der Frage, ob die Ursache für den beobachteten Effekt in einer Veränderung der Papierfaser zu suchen oder auf eine Zersetzung der Alkaloide zurückzuführen ist, mit alkoholischer Formamidlösung imprägnierte Papierstreifen *vor dem Auftragen der*

Alkaloide 3 Minuten mit UV-Licht bestrahlt. Nach dem Aufbringen und Eluieren der Alkaloide wurden dann folgende Extinktionswerte ermittelt:

Belichtungsdauer der Papierstreifen	Gemessene Extinktionswerte für				
	1 Vol.	2 Vol.	3 Vol.	4 Vol.	5 Vol.
3 Minuten	0,041	0,081	0,120	0,149	0,178

Da diese Extinktionswerte praktisch vollkommen mit denjenigen übereinstimmen, die für gleiche Alkaloidmengen ohne Belichten mit UV-Licht gefunden wurden, ist also die beobachtete Herabsetzung der Farbintensität einer Zersetzung der Alkaloide zuzuschreiben. Diese Annahme sollte noch auf folgende Art bewiesen werden. Die gleichen Mengen derselben Chloroformlösung der Alkaloidbasen wurden in 20-ml-Kristallisationsschalen abgedunstet und mit UV-Licht belichtet. Es wurden mehrere Versuche durchgeführt, bei denen eine Belichtungsdauer von 3 Minuten eingehalten wurde. Nach dem Entwickeln der Farbe mit *Van Urk*schem Reagens konnte ebenfalls eine Abnahme der Farbintensität verzeichnet werden, jedoch konnte keine Regelmäßigkeit in bezug auf die jeweilige Alkaloidmenge erreicht werden. Dies wäre so zu erklären, daß die Alkaloide beim Abdunsten der Lösung auf eine jeweils verschieden große Fläche verteilt werden und die Einwirkung der UV-Strahlen somit eine verschiedene ist.

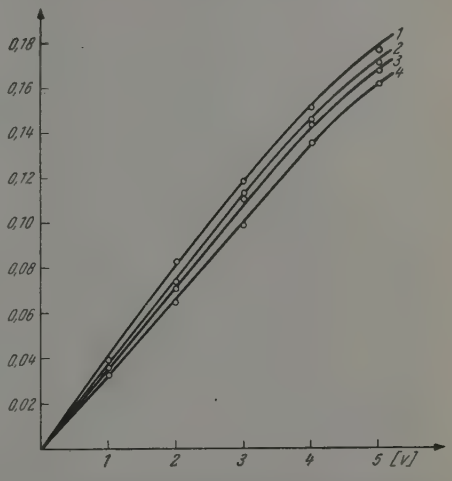


Abb. 2. Einfluß der Belichtungsdauer auf die Abnahme der Farbintensität

1 = unbelichtet, *3* = 2 Minuten belichtet,
2 = 1 Minute belichtet, *4* = 3 Minuten belichtet

Damit konnte der Beweis erbracht werden, daß die Einwirkung der UV-Strahlen auf die Papierchromatogramme eine Zersetzung der Alkaloide herbeiführt, was zu Verlusten bei der quantitativen Auswertung der Papierchromatogramme führen kann, wenn der Nachweis der Alkaloide mit UV-Licht erfolgt. Daß diese Tatsache bei quantitativen Auswertungen nicht ganz außer acht zu lassen ist, soll an einigen Beispielen gezeigt wer-

den. Um den Verlusten der Substanz, die auf langen Chromatogrammen leicht auftreten können, auszuweichen, wurde die chromatographische Auftrennung eines Gemisches sämtlicher Alkaloide auf Papierstreifen von 15 cm Länge und 1 cm Breite durchgeführt. Zu dieser Trennung wurde das Formamid-Benzol-System verwendet[7]. Bei so kurzem Lauf werden entsprechend den R_f-Werten einzelner Alkaloide für dieses System nur zwei Fraktionen erhalten, und zwar: 1. Ergotamin, Ergosin und eventuell Lumiergotamin und Lysergsäure; 2. Ergotaminin, Ergosinin und die Alkaloide der Ergotoxingruppe. Die quantitative Auswertung erfolgte nach dem vorhin beschriebenen Verfahren, wobei die Papierstreifen einmal ohne und das andere Mal nach erfolgter UV-Belichtung entsprechend zerschnitten wurden. Gleichzeitig wurde auch ein Versuch durchgeführt, bei welchem erst nach der Benetzung mit *Van Urk*schem Reagens belichtet wurde. Die aufgetragene Alkaloidmenge war jeweils die gleiche (drei Volumeinheiten, der entsprechende Extinktionswert für diese Menge beträgt 0,120). In der Tabelle 5 sind neben den gemessenen Extinktionswerten auch die Prozentanteile der einzelnen Fraktionen und der eingetretenen Verluste angeführt.

Tabelle 5

Belichtungsdauer	Gemessene Extinktionswerte		Summe der Extinktionswerte	Verluste %	Prozentanteil	
	I. Fraktion	II. Fraktion			I. Fraktion	II. Fraktion
Ohne Belichten	0,018	0,102	0,120	0	15,0	85,0
Ohne Belichten	0,018	0,102	0,120	0	15,0	85,0
15 Sekunden	0,017	0,098	0,115	4,2	14,8	85,2
1 Minute	0,017	0,092	0,109	9,2	15,6	84,4
2 Minuten	0,0145	0,084	0,0985	17,9	14,7	85,3
5 Minuten	0,006	0,037	0,043	64,0	14,0	86,0
Mit *Van Urk*schem Reagens entwickelt, 3 Minuten belichtet	0,014	0,084	0,098	20,0	14,3	85,7

Die Resultate deuten darauf hin, daß mit steigender UV-Belichtungsdauer der Alkaloide auf dem Papier eine stets zunehmende Zersetzung eintritt. Eine Zersetzung trat sogar auch dann ein, wenn die Belichtungsdauer nur 15 Sekunden betrug. Da der Nachweis der Mutterkornalkaloide nach erfolgter chromatographischer Trennung fast ausschließlich mit UV-Licht durchgeführt wird, ist eine exakte quantitative Bestimmung der absoluten Alkaloidmenge nicht mit voller Sicherheit durchführbar. Da aber auch bei weit fortgeschrittener Zersetzung das Verhältnis der Extinktionswerte einzelner Fraktionen stets konstant bleibt, kann das Verhältnis der „Blauwerte" genau bestimmt werden. Die absoluten Werte

werden an Hand einer zusätzlichen Bestimmung der Farbintensität der ursprünglichen, nicht chromatographierten Lösung erhalten. Werden die Mutterkornalkaloide nach dem Anfärben mit *Van Urk*schem Reagens einer Belichtung ausgesetzt, so ist innerhalb der ersten 7 Minuten ein Absinken der Farbintensität um durchschnittlich 16% zu verzeichnen; erst bei längerem Belichten schreitet die Zersetzung weiter fort. Ist an der Farbbildung zwischen den Mutterkornalkaloiden und p-Dimethylaminobenzaldehyd der Indolring der Lysergsäure beteiligt, so muß unter Einwirkung der UV-Strahlen gerade dieser Teil des Moleküls eine strukturelle Veränderung erfahren, die eine Kondensation mit p-Dimethylaminobenzaldehyd verhindert. Läßt man die Reaktion zwischen der Substanz und dem *Van Urk*schen Reagens unter gleichzeitigem Belichten vor sich gehen, so ist anscheinend nur ein Teil der anwesenden Moleküle der Zersetzung unterworfen, während die restlichen Moleküle mit dem Reagens den Farbkomplex bilden, der gegen UV-Strahlung beständiger ist und erst nach längerer Einwirkung des UV-Lichtes weiter abgebaut wird. Die Versuche zur weiteren Klärung dieser Vorgänge werden fortgesetzt.

Obwohl die nach Extraktion der Chromatogramme erhaltenen Farblösungen Intensität einbüßen, ist dieses Verfahren dennoch für die quantitative Auswertung der Papierchromatogramme aus folgenden Gründen geeignet: einerseits kann stets die gleiche und gut reproduzierbare Abnahme der Farbintensität erreicht werden, anderseits gestattet das Verfahren einen guten Nachweis auch kleiner Alkaloidmengen und ermöglicht daher die richtige Zerteilung der Papierstreifen auch bei nahe aneinanderliegenden Flecken, was nur auf Grund der Fluoreszenz im UV-Licht nicht immer gut möglich ist.

Dem Vorstand des Institutes, Frau Prof. Dr. Ing. *M. Perpar*, möge auch an dieser Stelle für die wertvollen Ratschläge und Diskussionen während der Arbeit der herzlichste Dank zum Ausdruck gebracht werden.

Zusammenfassung

Die Aufdeckung papierchromatographisch getrennter Mutterkornalkaloide mittels UV-Licht ist für eine darauf folgende quantitative Bestimmung ungeeignet, da trotz vollkommener Elution der Substanz vom Papier Verluste auftreten, die auf eine Zersetzung der Alkaloide unter Einwirkung der Bestrahlung zurückzuführen sind. Nach dieser Methode ist es nur möglich, das Verhältnis der Konzentrationen einzelner Alkaloide genau zu bestimmen; für die Ermittlung der absoluten Alkaloidmenge ist eine zusätzliche kolorimetrische Konzentrationsbestimmung der ursprünglichen, nicht chromatographierten Lösung erforderlich. Wird

die Belichtung der Chromatogramme nach dem Benetzen mit dem *Van Urk*schen Reagens vorgenommen, so tritt bei einer Belichtungsdauer bis zu 7 Minuten stets eine gleichbleibende Abnahme der Farbintensität ein. Dieses Nachweisverfahren wird zur Feststellung nahe aneinanderliegender Flecken mit kleinen Alkaloidmengen empfohlen, falls deren quantitative Bestimmung durchgeführt werden soll.

Summary

The detection of ergot alkaloids, that have been separated by paper chromatography, by means of ultraviolet light is not suitable for a subsequent quantitative determination. Despite complete elution of the substance from the paper, there are losses which can be ascribed to a decomposition of the alkaloids under the action of the irradiation. By this method it is only possible to make an accurate determination of the ratio of the concentrations of the individual alkaloids. The determination of the absolute quantity of alkaloid requires a supplemental colorimetric determination of the original, non-chromatographed solution. If the chromatogram is irradiated after wetting with *Van Urk* reagent, an exposure up to 7 minutes always results in a constant decrease in the color intensity. This detection procedure is recommended for the location of closely situated stains involving slight amounts of alkaloid, in case their quantitative determination is to follow.

Résumé

La méthode d'identification par la lumière UV des alcaloïdes de l'ergot de seigle séparés par chromatographie sur papier n'est pas appropriée à leur détermination quantitative ultérieure car, malgré une élution complète de la substance du papier, il se produit des pertes attribuables à la décomposition des alcaloïdes sous l'influence de leur irradiation. Cette méthode ne permet de déterminer avec précision que le rapport des concentrations des alcaloïdes individuels; le dosage des quantités absolues d'alcaloïdes ne peut être effectué que grâce à une détermination colorimétrique complémentaire de concentration, effectuée sur la solution initiale non chromatographiée. Si le chromatogramme est irradié après traitement par le réactif de *Van Urk*, il se produit toujours une diminution de l'intensité de coloration qui reste constante pour une durée d'irradiation qui peut croître jusqu'à 7 minutes. Cette méthode d'identification est recommandable pour la mise en évidence de taches voisines les unes des autres et contenant de faibles quantités d'alcaloïdes lorsque l'on doit effectuer leur détermination quantitative.

Literatur

[1] *A. Stoll*, Österr. Chem.-Ztg. **53**, 73, 101 (1952).

[2] *M. Pöhm*, Mh. Chem. **85**, 1010 (1954).

[3] *K. Macek, M. Semonský, S. Vaněček* und *A. Černý*, Naturwiss. **42**, 647 (1955).

[4] *G. E. Foster, J. Macdonald* und *T. S. G. Jones*, J. Pharm. Pharmacol. **1**, 802 (1949).

[5] *M. Pöhm* und *L. Fuchs*, Naturwiss. **40**, 244 (1953).

[6] *H. Brindle, J. E. Carless* und *B. H. Woodhead*, J. Pharm. Pharmacol. **3**, 793 (1951).
[7] *J. Kolšek*, Mikrochim. Acta [Wien] **1956**, 1377.
[8] *E. Thielman, W. Lang* und *H. Kaiser*, Arch. Pharm. **286**, 379 (1953).
[9] *K. Macek, M. Semonský, S. Vaněček, V. Zikán* und *A. Černý*, Pharmazie **9**, 752 (1954).
[10] *M. Pöhm*, Arch. Pharm. **286**, 509 (1953).
[11] *N. L. Allport* und *T. T. Cocking*, Quart. J. Pharm. Pharmacol. **5**, 341 (1932).
[12] *J. Tuzson* und *G. Vastagh*, Pharm. Acta Helv. **29**, 118 (1954).
[13] *A. Silber* und *T. Schulze*, Pharmazie **8**, 675 (1953).

University of Buenos Aires, School of Medicine, Department of Analytical Chemistry, Buenos Aires, Argentina

Lassaigne Test for Carbon

By

J. A. Sozzi and **J. B. Niederl***

(Received November 15, 1955)

Up to now all qualitative tests for carbon were based upon its conversion to carbon dioxide[1], or to the free element[2], or to the carbide[3]. The fact that the cyanide test for nitrogen as obtained by the *Lassaigne* sodium fusion[4] requires the presence of carbon and thus can serve also as a test for this element has apparently not been recognized. Use of the *Lassaigne* test for the detection of carbon obviously requires the presence of nitrogen, but this can be provided by the addition of an ammonium salt as described below.

Apparatus

Test tube, standard or smaller size and preferably of Pyrex glass; dropping pipets with finely drawn-out tips; capillary pipets of 1.5 to 2 mm inner diameter and 5 to 6 cm long; glass tubing; stirring rods; spot plate of white porcelain; forceps, micro spatula; scalpel; ampule file; micro burner; fish-tail burner; and hand centrifuge.

Reagents

Metallic sodium; pieces of 2 to 5 mg weight; ammonium sulfate; ferrous sulfate and ferric sulfate; dilute hydrochloric acid.

The metallic sodium used in this investigation was kept in benzene. Naturally, it is important that the metal be kept in a low-boiling protective liquid (di-ethyl ether, benzene, low-boiling petroleum ether, etc.) since

* Formerly: New York University, Washington Square College, New York, N. Y.

a residue of high-boiling liquid (kerosene, paraffin oil, etc.) might give a positive carbon test. With low-boiling liquid this danger is small since rapid and complete evaporation is assured. If a high-boiling protective liquid has been used, the sodium should be rinsed with ether before it is used in the test.

Procedure

By means of forceps, 2 to 5 mg of metallic sodium are placed into a dry test tube. An equal amount of dry ammonium sulfate and a few milligrams of the material to be tested are added. Solids are added with a micro spatula; a liquid is allowed to enter a short piece of capillary, open at both ends, which is then dropped into the test tube.

The mixture is gently heated over a microburner until reaction takes place which is usually indicated by the appearance of a white smoke, the separation of a black deposit, and a mild flash of fire. It is better to repeat the heating two or three times than to heat too strongly. Temperature which would cause incandescence of the test tube or its contents must be avoided.

The cold reaction mixture is treated with one drop of water, which will react with any metallic sodium left. Addition of drops of water is continued until about 0.3 ml of solution is obtained. After adding a small crystal (about 2 mg) of ferrous sulfate, the solution is mixed, heated to boiling, set aside to cool, and then poured into a depression of the spot plate. About 10 μl of clear solution are taken up with a capillary pipet and transferred to a clean depression of the plate. If any precipitate gets into the capillary, it is collected by centrifuging, and the sealed end with the precipitate is cut off and discarded.

The clear solution, which need not be colorless, is treated with a tiny crystal (1 to 2 mg) of ferric sulfate and then acidified by adding a few drops of 10 per cent hydrochloric acid from a dropping pipet. A blue coloration indicates the presence of carbon in the original sample.

So far no organic substance has been found which does not give the test; this naturally includes organic substances which do not contain nitrogen. Blanks with inorganic substances (sodium chloride) finally give a yellow to brownish green solution which is quite different in appearance from the strikingly blue coloration of a positive test.

Summary

A test for carbon based upon the classical test of *Lassaigne* is described.

Zusammenfassung

Für Kohlenstoff wurde ein Nachweis auf der Basis des klassischen Stickstoffnachweises von *Lassaigne* ausgearbeitet.

Résumé

Description d'une méthode pour l'identification du carbone, dérivée de l'essai classique de *Lassaigne*.

Literatur

[1] Among others, *F. Emich*, Z. analyt. Chem. **56**, 1 (1917).
[2] Among others, *G. Widmark*, Acta Chem. Scand. **7**, 1395 (1953).
[3] *M. Jureček*, Mikrochim. Acta [Wien] **1955**, 1088.
[4] *J. L. Lassaigne*, C. r. acad. sci., Paris **16**, 387 (1843); Chem. Zbl. **48**, 367 (1843).

Aus dem Anorganisch-chemischen Institut der Universität Göttingen

Die gravimetrische Halbmikro-Bestimmung des Palladiums mit Violursäure

Von

Max Ziegler und **Oskar Glemser**

(Eingelangt am 30. März 1956)

Wie wir kürzlich berichteten[1], eignet sich die Violursäure als Nachweis-Reagens für geringe Mengen Palladium(II)-salz auch in Gegenwart der verschiedensten anderen Elemente.

Obwohl das Palladiumviolurat beim Ausfällen, besonders im Anfang, sehr feinteilig auftritt, läuft es doch nicht durch das Filter. Es besitzt die konstante Zusammensetzung $(C_4H_2N_3O_4)_2Pd$ und kann daher für die gravimetrische Bestimmung des Palladiums verwendet werden.

Die Fällung wird am günstigsten in salzsaurer Lösung unter schwacher Erwärmung vorgenommen.

Arbeitsvorschrift: 20 ml der salzsauren Probelösung (p_H 1 bis 5), die 5 bis 25 mg Palladium enthalten können, werden auf 50° C erwärmt und unter Umrühren mit 10 bis 40 ml Reagenslösung gefällt. Man läßt 1 Stunde stehen und filtriert hierauf die abgekühlte Lösung durch einen bei 110° getrockneten Porzellanfiltertiegel A 2 (Durchmesser 18 mm), wozu man 30 Minuten (einschließlich Waschen) benötigt. Dann wäscht man dreimal mit wenig Wasser, trocknet den Niederschlag 1 Stunde bei 110° C, läßt 20 Minuten abkühlen und wägt. Umrechnungsfaktor für Palladium = 0,2547.

Reagenslösung: 0,25%ige wäßrige Violursäure-Lösung*. Diese Lösung ist lange Zeit haltbar.

Die Tabelle 1 gibt eine Übersicht über die gefundenen Werte bei Benutzung einer schwach salzsauren Palladium(II)-chlorid-Standardlösung.

Nach der gleichen Arbeitsweise läßt sich Palladium neben Pt^{4+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Fe^{3+}, Cu^{2+}, Mn^{2+}, Zn^{2+}, den Erdkali- und Alkalimetallen bestimmen, wie Tabelle 2 zeigt.

* Violursäure ist von der Fa. Dr. Th. Schuchardt, München, lieferbar.

Tabelle 1. Gefundene Pd-Werte bei Fällung als Pd-Violurat

Nr.	mg Palladium gegeben	mg Pd gefunden	Benutzte Reagenslösung in ml	Fehler in %
1	6,0	5,941	10	— 1
2	6,0	5,962	10	— 0,63
3	6,0	5,991	10	— 0,12
4	6,0	6,020	10	+ 0,34
5	12,0	11,882	20	— 0,97
6	12,0	11,975	20	— 0,2
7	12,0	12,002	20	+ 0,02
8	12,0	12,021	20	+ 0,2
9	12,0	12,030	20	+ 0,25

Tabelle 2. Gefundene Pd-Werte bei Fällung als Pd-Violurat in Gegenwart von Fremdionen

Nr.	mg Palladium gegeben	Zusätze		mg Palladium gefunden	Fehler in %
		Salz	mg		
1	6,0	$PtCl_4$	10,0	5,968	— 0,53
2	6,0	„	10,0	5,970	— 0,50
3	12,0	„	20,0	11,910	— 0,75
4	12,0	„	20,0	11,953	— 0,4
5	12,0	„	20,0	12,037	+ 0,3
6	12,0	„	20,0	12,082	+ 0,7
7	12,04	$CoCl_2$	20,0	12,04	± 0
8	12,04	„	20,0	12,035	— 0,08
9	12,04	$NiCl_2$	20,0	12,100	+ 0,5
10	12,04	„	20,0	12,00	± 0
11	12,04	$FeCl_3$	500,0	12,10	+ 0,5
12	12,04	„	500,0	12,10	+ 0,5
13	12,04	$CuCl_2$	20,0	11,862	— 1,1
14	12,04	„	20,0	11,945	— 0,5
15	12,04	$MnCl_2$	500	11,975	— 0,6
16	12,04	„	1000	11,84	— 1,3
17	12,04	$ZnCl_2$	500	12,035	— 0,08
18	12,04	„	500	11,942	— 0,8
19	12,04	$CaCl_2$	500	11,970	— 0,6
20	12,04	„	500	12,035	— 0,08
21	12,04	KCl	1000	11,958	— 0,65
22	12,04	NaCl	1000	11,960	— 0,65

Die Fällung mit Violursäure ist außerdem gut geeignet zur Bestimmung des Palladiums neben Blei, wenn man wie folgt vorgeht:

Arbeitsvorschrift zur Bestimmung neben Blei

Die schwach salzsaure Probelösung wird unter der oben angegebenen Bedingung bei 50° C gefällt. Man läßt 10 Minuten lang stehen, filtriert, wäscht einmal mit kaltem, zweimal mit siedend heißem Wasser und trocknet den Niederschlag bei 110° C.

Tabelle 3 zeigt, daß 12 mg Pd noch neben der 50fachen Menge Blei bestimmt werden können*.

Tabelle 3

Nr.	mg Palladium		Zugesetzte Menge Pb mg
	gegeben	gefunden	
1	12,04	11,923	14
2	12,04	11,978	14
3	12,04	12,035	14
4	12,04	11,975	335
5	12,04	12,025	335
6	12,04	11,930	675
7	12,04	12,050	675

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemie danken wir für Unterstützung.

Zusammenfassung

Die Fällung des Palladiums als Violurat eignet sich zur Bestimmung des als Chlorid vorliegenden Metalls neben Pt^{4+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Fe^{3+}, Cu^{2+}, Mn^{2+}, Zn^{2+}, Ca^{2+}, den Alkalien und neben größeren Mengen von Pb^{2+}-Ionen.

Summary

The precipitation of palladium as violurate is suitable for the determination of the metal present as chloride even in the presence of: Pt^{4+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Fe^{3+}, Cu^{2+}, Mn^{2+}, Zn^{2+}, Ca^{2+}, the alkalis and also considerable amounts of Pb^{2+} ions.

Résumé

Le précipité de violurate de palladium convient pour le dosage de cet élément préexistant sous forme de chlorure, en présence de Pt^{4+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Fe^{3+}, Cu^{2+}, Mn^{2+}, Zn^{2+}, Ca^{2+}, des métaux alcalins et de grandes quantités d'ions Pb^{2+}.

Literatur

[1] *M. Ziegler* und *O. Glemser*, Mikrochim. Acta [Wien] **1956**, 1152.

* Über weitere Anwendungen des Verfahrens wird in Kürze berichtet.

Aus dem Kontroll-Laboratorium der Farmitalia, Mailand

Die Titration in wasserfreiem Medium

Von

U. Gallo und **E. Mecarelli***

(Eingelangt am 27. März 1956)

Wir halten es nicht für uninteressant, über eine Reihe italienischer Arbeiten aus dem Gebiete der Titration in wasserfreien Medien zu berichten, da diese Methode an und für sich für jedes Gebiet der analytischen Chemie wertvoll ist und ihr für die pharmazeutische Chemie ganz besondere Bedeutung zukommt. Sie ermöglicht die Bestimmung vieler in der Arzneikunde verwendeter Stoffe ohne vorherige Extraktion aus den Begleitsubstanzen. Wir glauben, hier die theoretischen Grundlagen dieser Arbeitsweise übergehen zu können, und hoffen, mit vorliegender Darstellung den Fachgenossen zu dienen, indem wir eine Reihe sonst schwer zu beschaffender Veröffentlichungen zugänglich machen.

A. Anastasi, *E. Mecarelli* und *L. Novacic*[1,2] beschrieben als erste eine Methode zur maßanalytischen Bestimmung des Hydrazids der Isonicotinsäure. Zu diesem Zwecke wurden drei Wege vorgeschlagen. Die beiden ersten beruhen auf der Verwendung von Cerisulfat und salpetriger Säure. Die dritte ist eine acidimetrische Bestimmung in wasserfreiem Medium. Diese letztere Methode ist deshalb besonders wertvoll, weil sie die gesonderte Bewertung der Hydrazin- und der Isonicotinsäurefunktion gestattet und so die Möglichkeit gibt, die Reinheit solcher Präparate bzw. die Abwesenheit eines Überschusses einer der beiden Komponenten festzustellen.

Nach Auflösung der Probe in Eisessig, einem Essigsäure-Dioxan-Gemisch (25 : 75) oder einem Essigsäure-Chloroform-Gemisch (25 : 75) konnte die Hydrazinfunktion gut titriert werden. Als Maßlösung diente eine 0,1-n Perchlorsäurelösung in Essigsäure-Chloroform-Gemisch (25 : 75). Der Titrationsendpunkt wurde entweder elektrometrisch mit einem

* Milano, viale Bezzi, 24.

Elektrodenpaar Glaselektrode-Kalomelelektrode festgestellt, oder aber eine Lösung von 1% Kristallviolett in Essigsäure als Indikator verwendet. Bei Verwendung des Essigsäure-Chloroformgemisches als Lösungsmittel war die Titration auch direkt in Pomaden oder ähnlichen Zubereitungen möglich.

Die Isonicotinsäurefunktion erwies sich weder in Methylalkohol-Benzol-Gemisch noch in Pyridin als genügend sauer. Die Bestimmung gelingt aber sehr gut, wenn als Lösungsmittel Diäthylamin angewendet wird. Als Maßflüssigkeit hat sich eine 0,1-n Natriummethylatlösung bewährt, als Indikator diente eine 0,1%ige methylalkoholische Lösung von Thymolblau. Genauer gelingt jedoch die Feststellung des Titrationsendpunktes mit dem Paar Antimonelektrode-Glaselektrode. Die erhaltenen Resultate wurden polarographisch kontrolliert und bestätigt.

U. Sensi und *G. Gallo*[3] haben in einer sehr ausgedehnten Arbeit die Bestimmung 65 verschiedener Verbindungen unter Verwendung von Eisessig als Lösungsmittel, mit und ohne Zusatz von Essigsäureanhydrid, beschrieben. Die untersuchten Verbindungen sind Alkali- und Erdalkalisalze organischer Säuren, primäre, sekundäre, tertiäre Amine, Aminosäuren, Alkaliamide, Derivate des Pyridins, des Chinolins, des Pyrazolons, Hydrazine und Hydrazide, Sulfonamide, Chlorhydrate verschiedener Basen (letztere durch Zusatz von Quecksilber(II)acetat titrierbar).

Die Autoren behandeln ausführlich die Möglichkeit der Titration des organischen Stickstoffs mit der beschriebenen Technik in den verschiedenen geprüften Verbindungen auf Grundlage der Theorie von *J. N. Brönstedt*. Unter den untersuchten Verbindungen befinden sich viele Zwischenprodukte organischer Synthesen und viele Stoffe von pharmazeutischem Interesse. Die Methode wurde auch mit Erfolg zur Bestimmung der Molekülgröße und zur Klärung struktureller Probleme herangezogen. Es wurden im Prinzip drei Verfahren angewendet:

a) Titration in Eisessig;

b) Titration in Eisessig unter Zusatz von Essigsäureanhydrid;

c) Titration in Eisessig unter Zusatz von Quecksilber(II)acetat.

Für das erste Verfahren empfehlen die Autoren, nur wirklich wasserfreie Essigsäure zu verwenden. Diese Vorschrift ist nach anderen Autoren[4] nicht unbedingt einzuhalten.

Bei dem zweiten Verfahren werden dem Eisessig 10% Essigsäureanhydrid zugesetzt. Um die Wasserfreiheit des Mediums zu garantieren, werden auch der Maßlösung (Perchlorsäure in Eisessig) 10% Essigsäureanhydrid zugefügt. Man ist jedoch heute nicht mehr überzeugt, daß die Bedeutung des Essigsäureanhydridzusatzes in der Aufrechterhaltung der Wasserfreiheit liegt, sondern vielmehr darin, daß dadurch der Potentialsprung sehr viel deutlicher wird. Die Ursache hierfür aber liegt aus

Gründen, auf die wir noch zurückkommen werden, nicht in der Eigenschaft des Anhydrids, Wasser binden zu können. Diese Reaktion ist übrigens sehr langsam. Wie durch Untersuchungen mit dem *K.-Fischer*-Reagens gezeigt werden kann, nimmt die Essigsäure während der Titration höchstens 0,2 bis 0,3% Wasser auf, eine Menge also, die die Analyse nicht in Frage stellen kann[4].

Das dritte Verfahren ist die klassische Methode zur Bestimmung von Chlorhydraten mittels Perchlorsäure. Das aus dem Chlorhydrat stammende Chlorion ist zu schwach, um in Eisessig direkt titriert werden zu können. Durch den Zusatz von Quecksilber(II)acetat wird das Chlorion durch Acetation ersetzt, das zur Aufnahme der durch die Maßlösung gelieferten Protonen fähig ist. Es ergibt sich also folgende Gleichung:

$$2\,B \cdot HCl + (CH_3COO)_2Hg \rightarrow HgCl_2 + 2\,CH_3COO^{-1} + 2\,BH^{+1}.$$

Zur Bestimmung des Titrationsendpunktes wurde von der Verwendung von Indikatoren abgesehen und ein Potentiometer mit Glaselektrode verwendet.

Nach diesen ersten Arbeiten trat eine Pause in den italienischen Publikationen ein. In dieser Periode wurden offenbar viele Arbeiten begonnen, die dieses neue Gebiet besser ausbauen sollten, wie die große Zahl der in den letzten Monaten erschienenen Arbeiten erkennen läßt.

U. Gallo und *G. Ventura*[5] haben eine große Anzahl pharmazeutischer Präparate maßanalytisch bestimmt. Die Resultate sind sehr gut und wurden mit Hilfe anderer Methoden bestätigt. Unter diesen Substanzen findet sich eine Anzahl Stoffe, die in der Literatur noch nicht berücksichtigt sind. So werden auch Bestimmungen des 2-Imidazolinylmethyl-benzhydril-äthers und des Jodids des Triäthyl(-4-Stilben-oxyäthyl)ammoniums beschrieben, Arzneistoffe, die erstmalig in Italien synthetisiert wurden. Diese beiden Substanzen wurden nach Entfernung des Chlor- bzw. des Jod-Ions mittels Quecksilber(II)acetat mit Perchlorsäure in Essigsäurelösung titriert. Der Titrationsendpunkt wurde elektrometrisch mit dem Paar Antimonelektrode-Glaselektrode oder mit Kristallviolett (scharfer Umschlag von Violett nach rein Blau) festgestellt. Die Methode wurde auch auf die Bestimmung der betreffenden Arzneimittel in handelsüblichen Kompretten ausgedehnt, da es möglich war, den Mehrverbrauch der Maßlösung seitens der Zusätze und Beimischungen auszuschalten.

E. Scarano und *A. Coglio*[6] beschreiben eine neue Indikatorelektrode mit Quecksilber-Quecksilber(II)acetatfüllung. Es handelt sich um eine Elektrode 2. Art, deren Potential von der Acetationenkonzentration der

Lösung abhängt, in die sie eintaucht. Diese Elektrode ersetzt nach Angabe der Autoren vorteilhaft die Glaselektrode bei allen Titrationen in Eisessiglösung. Für den Gebrauch wird die Elektrode über eine gesättigte Kaliumchlorid-Agarbrücke mit einer Kalomelelektrode verbunden. Die mit dieser neuen Elektrode erhaltenen Resultate bei der potentiometrischen Titration von saurem Kaliumphthalat stimmen ausgezeichnet mit den mit Kristallviolettindikator erhaltenen überein.

Wir erwähnen diese Arbeit hauptsächlich, weil diese Elektrode von *A. Coglio* und *P. Malatesta*[7] zur potentiometrischen Bestimmung des Xylocains und des Stovainchlorhydrates mit Perchlorsäure angewendet wurde.

A. Anastasi, E. Mecarelli und *L. Novacic*[8] haben ein Verfahren ausgearbeitet, das die gleichzeitige maßanalytische Bestimmung des Dimethyl-aminoantipyrins und der Barbitursäuren in Gegenwart der üblichen Pastillenzusatzmittel gestattet. Es werden hierfür zwei Methoden angewendet:

a) Zur Bestimmung des Dimethyl-aminoantipyrins eine konduktometrische Methode in wäßrigem Medium unter Verwendung von 0,5-n Salzsäure und 0,1-n Natronlauge als Maßflüssigkeiten;

b) zur Bestimmung des Dimethyl-aminoantipyrins eine potentiometrische Methode in nichtwäßrigem Lösungsmittel (Eisessig) und 0,1-n Perchlorsäure in Eisessig als Maßflüssigkeit. Als Elektroden dienten die Paare Glaselektrode-Kalomelelektrode oder Antimonelektrode-Glaselektrode.

Die Barbitursäuren wurden ebenfalls potentiometrisch bestimmt. Als Lösungsmittel diente Pyridin und als Maßflüssigkeit eine 0,1-n Lösung von Natriummethylat in Benzol. Als Indikatoren können eine 1%ige Kristallviolettlösung in Eisessig oder eine 0,1%ige methylalkoholische Lösung von Thymolblau dienen. Die Autoren empfehlen aber bei Titrationen mit Perchlorsäure an Stelle von Kristallviolett eine 10%ige Lösung von Pikrinsäure in Eisessig. Der Umschlag ist sehr scharf (gelb-farblos) und es scheint, daß diese Anwendungsart von Pikrinsäure noch nicht beschrieben ist.

G. Alessandro, E. Mecarelli und *L. Novacic*[9] erweitern das Anwendungsgebiet der Titrationen in wasserfreiem Medium, indem es ihnen gelingt, verschiedene Arzneimittel in wäßriger Lösung nach Zusatz von Essigsäureanhydrid und kurzem Erwärmen zu titrieren. Diese Methode ist besonders wichtig, da auf diese Weise Lösungen, die für Injektionen dienen sollen, direkt und ohne vorheriges Eindampfen analysiert werden können.

A. Anastasi, U. Gallo und *E. Mecarelli*[10] titrieren in Suppositorien enthaltene Arzneimittel oder deren Mischungen ohne vorhergehende Extraktion. Die Substanz wird in Chloroform und Essigsäure gelöst und mit Perchlorsäure in Essigsäure titriert. Zur Endpunktanzeige dient Kristallviolett oder Pikrinsäure (s. oben) oder besser ein Potentiometer mit Glas- und Kalomelelektrode. Auf diese Weise wurden Dimethylaminoantipyrin, Largactol und Meperidin bestimmt.

A. Anastasi, U. Gallo und *E. Mecarelli*[11] bestimmen einige Anthrachinonabkömmlinge, wie das 1,8-Dihydroxyanthrachinon und das 1,8-Dihydroxy-3-methylanthron durch potentiometrische Titration mit Natriummethylat in Pyridinlösung. Der Endpunkt wird mit dem Paar Antimon- und Glaselektrode bestimmt; die Anwendung von Indikatoren ist wegen der starken Eigenfärbung der zu bestimmenden Stoffe unmöglich.

A. Anastasi, U. Gallo und *L. Novacic*[12] bauen die Arbeiten anderer Autoren zur Bestimmung des Coffeins mit dem Zweck aus, den Reaktionsendpunkt schärfer kenntlich zu machen. Die Anwendung verschiedener Lösungsmittel führt nicht zum Ziel, jedoch werden die Resultate um so genauer, je mehr Essigsäureanhydrid — in gewissen Grenzen — der Maßlösung zugesetzt wird. Auf diese Weise wird es möglich, das Coffein auch in Kompretten zu bestimmen, die das 15- bis 20fache an Acetylsalicylsäure oder anderen sauren Komponenten enthalten, ohne daß eine vorherige Abtrennung notwendig wäre. Diese Tatsache erleichtert besonders die rasche Ausführung von Serienbestimmungen.

Nach demselben Vorgang titrieren *A. Anastasi, U. Gallo* und *L. Novacic*[13] das Chlorhydrat des N-p-chlorphenyl-N-isopropyldiguanidins, rein oder in Kompretten. Es werden 20% Essigsäureanhydrid zur Lösung in Essigsäure zugesetzt, Glaselektrode und Kalomelelektrode werden zur Endpunktsanzeige verwendet.

Damit wird die schon erwähnte Beobachtung bekräftigt[12], daß ein gewisser Überschuß an Essigsäureanhydrid den Endpunkt schärfer erkennen läßt. Diese wichtige Beobachtung zeigt, daß das vorhandene Essigsäureanhydrid nicht die Funktion eines wasserentziehenden Mittels ausübt.

Auch das Tetramethylammoniumformiat, das bisher sehr schwer analytisch zu erfassen war, kann nach *U. Gallo*[14] mit Perchlorsäure in Essigsäure titriert werden, wenn man die Substanz in Essigsäure-Essigsäureanhydrid löst und kurz auf dem Wasserbad erwärmt.

Wir wollen diese Übersicht mit dem Hinweis auf eine im Druck befindliche Untersuchung[15] schließen, die von größtem theoretischen

und praktischen Interesse ist. Bei der Titration schwacher Basen in Essigsäurelösung mit Perchlorsäure scheint es bei einem Zusatz von Essigsäureanhydrid, wie schon erwähnt, unglaubwürdig, daß das Essigsäureanhydrid als wasserbindendes Mittel wirkt, da Wasser höchstens in einer Menge von 0,2 bis 0,3% zugegen ist, während sich der Essigsäureanhydridzusatz auf 10 bis 20% beläuft. Es ist unzweifelhaft bewiesen, daß der Anhydridzusatz eine Zunahme des Potentialsprunges am Ende der Reaktion zur Folge hat. Dieser kann nur auf eine Zunahme der Aktivität der Perchlorsäure zurückzuführen sein. Die Aktivitätszunahme der Perchlorsäure kann in diesem Falle nur durch eine Veränderung der Natur der Perchlorsäure, bzw. ihrer Ionen hervorgerufen sein. Es wird daher angenommen, daß sich aus der Perchlorsäure und dem Essigsäureanhydrid eine andere Säure bildet. Diese Beobachtung wird durch die Tatsache gestützt[12], daß nach dem Zusatz des Reagens mit der potentiometrischen Messung gewartet werden muß, bis ein Gleichgewicht erreicht wird. Diese Reaktion, die eine gewisse Zeit beansprucht, führt zur Bildung einer neuen Verbindung zwischen Essigsäureanhydrid und Perchlorsäure, die in Essigsäurelösung beständig ist:

$$[ClO_4(CH_3CO \cdot O \cdot OC \cdot CH_3)_n]H.$$

Dieser Hypothese gebührt im Hinblick auf die Bedeutung, die Titrationen in wasserfreiem Medium in Zukunft erwarten dürfen, besondere Beachtung.

Zusammenfassung

Es wird ein kurzer Überblick über die in der italienischen Literatur veröffentlichten Arbeiten über die Titration in wasserfreiem Medium, insbesondere pharmazeutischer Präparate, gegeben.

Die besprochenen Untersuchungen beziehen sich auf:

die Titration der sauren oder alkalischen Funktion des Isonikotinsäurehydrazids, anderer 65 Substanzen verschiedener Natur, sowie von Anthrachinonderivaten;

die Möglichkeit, Dimethylaminoantipyrin und Barbitursäurederivate unabhängig voneinander zu bestimmen;

die Möglichkeit, Coffein in Gegenwart von Acetylsalicylsäure zu bestimmen;

die Anwendung der Methode auf wäßrige Lösungen;

die Bestimmungen genannter Substanzen in Gegenwart von Chlor- und Jodhydraten, Jodiden usw.

Mit Bezug auf die Zunahme des Potentialsprunges, die sich immer in Gegenwart eines Überschusses von Essigsäureanhydrid bei den Titrationen mit Perchlorsäure feststellen läßt, wird die Ansicht ausgesprochen, daß es sich dabei um die Folge der Bildung einer Komplexsäure größerer Ionenaktivität von der Formel $[ClO_4(CH_3CO \cdot O \cdot OC \cdot CH_3)_n]H$ handeln könnte.

Summary

A brief review is given of the Italian publications concerning the studies of titrations in non-aqueous medium, particularly of pharmaceutical preparations. The studies discussed deal with:

the titration of the acidic or alkaline function of isonicotinic acid hydrazide, of 65 other substances of various kinds, and also of anthraquinone derivatives;

the possibility of determining dimethylaminoantipyrine and barbituric acid derivatives independently of each other;

the possibility of determining caffein in the presence of acetylsalicylic acid;

the application of the methods to aqueous solutions;

the determination of these compounds in the presence of chlorine and iodine hydrates, iodides, etc.

With reference to the increase in the potential breaks, which are always observed in the presence of an excess of acetic anhydride in the titrations with perchloric acid, the opinion is expressed that this may be due to the formation of a complex acid of high ionic activity having the formula $[ClO_4(CH_3CO \cdot O \cdot OC \cdot CH_3)_n]H$.

Résumé

Revue rapide des travaux publiés dans la littérature italienne sur les titrages en milieu non aqueux, en particulier dans les préparations pharmaceutiques. Les recherches citées ont porté sur:

le titrage des fonctions acides ou alcalines de l'hydrazide isonicotique, de 65 autres substances de natures diverses, ainsi que de dérivés de l'anthraquinone;

la possibilité de déterminer la diméthylaminoantipyrine indépendamment des dérivés de l'acide barbiturique et inversement;

la possibilité de doser la caféine en présence d'acide acétylsalicylique;

l'application de la méthode à des solutions aqueuses;

le dosage de certaines substances en présence de chlorhydrates, d'iodhydrates, d'iodures, etc.

Les auteurs pensent d'autre part que la croissance du saut de potentiel qui se produit toujours en présence d'un excès d'anhydride acétique lors des titrages par l'acide perchlorique, est due à la formation d'un acide complexe d'activité ionique élevée et dont la formule serait: $[ClO_4(CH_3CO \cdot O \cdot OC \cdot \cdot CH_3)_n]H$.

Riassunto

Breve rassegna di lavori di autori italiani, o pubblicati dalla stampa scientifica italiana, nel campo delle titolazioni in ambiente anidro, con acido perclorico o con sodio metilato, specie nel settore farmaceutico.

Gli studi si riferiscono alla titolazione delle funzioni acide ed alcaline dell'INI, di altre 65 sostanze di natura diversa, e degli antrachinonici; alla possibilità di titolare dimetilaminoantipirina e barbiturici in presenza gli uni degli altri e caffeina in presenza di acido acetilsalicilico, nonchè alla possibilità di applicare il metodo a certe soluzioni acquose ecc., e quando si sia in presenza di cloridrati, iodidrati, ioduri ecc.

In merito all'numento dell'entità del salto di potenziale che si nota sempre in presenza di un eccesso di anidride acetica, allorchè si titola con acido

perclorico, si formula l'ipotesi che possa formarsi un super-acido, d'attività ionica molto maggiore dell'acido perclorico che potrebbe avere la formula $[ClO_4(CH_3CO \cdot O \cdot OC \cdot CH_3)_n]H$.

Literatur

[1] *A. Anastasi, E. Mecarelli* und *L. Novacic*, Mikrochem. **40**, 53 (1952).
[2] *A. Anastasi, E. Mecarelli* und *L. Novacic*, Mikrochem. **40**, 113 (1952).
[3] *P. Sensi* und *G. Gallo*, Ann. di chimica **43**, 453 (1953).
[4] *J. Fritz*, Acid-base Titrations in Non-Aqueous Solvents. Columbus, Ohio: Frederick Smith Chemical Co. S. 20.
[5] *U. Gallo* und *G. Ventura*, Boll. chim. farmac. **93**, 399 (1954).
[6] *E. Scarano* und *A. Coglio*, Analyt. Chim. Acta **12**, 292 (1954).
[7] *A. Coglio* und *P. Malatesta*, Farmaco **9**, 598 (1954).
[8] *A. Anastasi, E. Mecarelli* und *L. Novacic*, Pharm. Acta Helv. **30**, 55 (1955).
[9] *G. Alessandro, E. Mecarelli* und *L. Novacic*, Boll. chim. farmac. **94**, 93 (1955).
[10] *A. Anastasi, E. Mecarelli* und *L. Novacic*, Metodo di titolazione in ambiente anidro di medicamenti contenuti in supposte. Vortrag, gehalten beim I. Kongreß der S. I. S. F., Mailand-Pavia.
[11] *A. Anastasi, U. Gallo* und *E. Mecarelli*, Mikrochim. Acta [Wien] **1956**, 252.
[12] *A. Anastasi, U. Gallo* und *L. Novacic*, J. Pharm. Pharmacol **7**, 263 (1955).
[13] *A. Anastasi, U. Gallo* und *L. Novacic*, Boll. chim. farmac. **94**, 85 (1955).
[14] *U. Gallo*, Boll. chim. farmac., im Druck.
[15] *B. G. Boubli*, Boll. chim. farmac., im Druck.

Aus dem Anorganisch-chemischen Institut der Universität Göttingen

Die photometrische Mikrobestimmung des Kobalts als Tributylammoniumrhodanid

Von

Max Ziegler, Oskar Glemser und Eberhard Preisler

Mit 2 Abbildungen

(Eingelangt am 12. Dezember 1955)

Vor kurzem berichteten wir[1] über die photometrische Bestimmung des Kobalts mit Alkalirhodanid und Tri-n-butylammoniumsalz. Das bei der Reaktion entstandene, in Wasser schwerlösliche Tri-n-butylammonium-rhodano-Kobaltat(II) wird mit Amylalkohol extrahiert und in dieser Lösung photometriert. Für die Messung geeignet ist das von uns ermittelte Absorptionsmaximum der Farblösung bei 612 mμ; wir benutzten das lichtelektrische Kompensationsphotometer der Firma Ernst Leitz, Wetzlar, mit dem Filter 620. Obwohl sich die Farbintensität zwischen p_H 3 bis 8,5 nicht ändert, ist für die Mikrobestimmung der p_H-Bereich 5 bis 6 anzuraten, der mit einem Natriumacetat-Essigsäure-Puffer eingestellt wird.

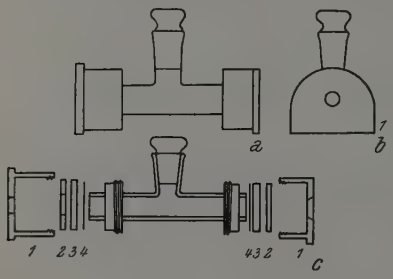


Abb. 1. Küvette für die photometrische Mikrobestimmung des Kobalts
a Seitenansicht; *b* Frontalansicht; *c* Küvette, auseinander genommen. *1* Verschlußkappen, *2* Dichtungsringe aus Gummi, *3* planparallele Glasscheiben, 2 mm dick, *4* Dichtungsringe aus weißem Papier

Die Aufstellung der Eichkurve im Mikrobereich zwischen 0 und 25 μg Kobalt erfordert mit Bezug auf die Reinheit der Reagenzien und die Meßtechnik einige Modifizierungen gegenüber dem normalen photometrischen Verfahren.

Die verwendeten Küvetten hatten eine Schichtdicke von 50 mm und etwa 1 ml Fassungsvermögen. Sie waren oben mit einem Einfüllstutzen

versehen (Abb. 1), um beim Zugießen der Lösungen keine störenden Luftblasen auftreten zu lassen. Zweckmäßig sind diese Küvetten bei Benutzung organischer Solvenzien. Die planparallelen Glasscheiben der Küvette (vgl. Abb. 1) können nach der Reinigung mit der Verschlußkappe an die Küvette angeschraubt werden; erst dann erfolgt die Zugabe der Meßlösung. Ohne den Einfüllstutzen werden die Glasscheiben beim Anschrauben verunreinigt, wodurch die Messung sehr erschwert wird, da die Reinigung nicht einfach ist.

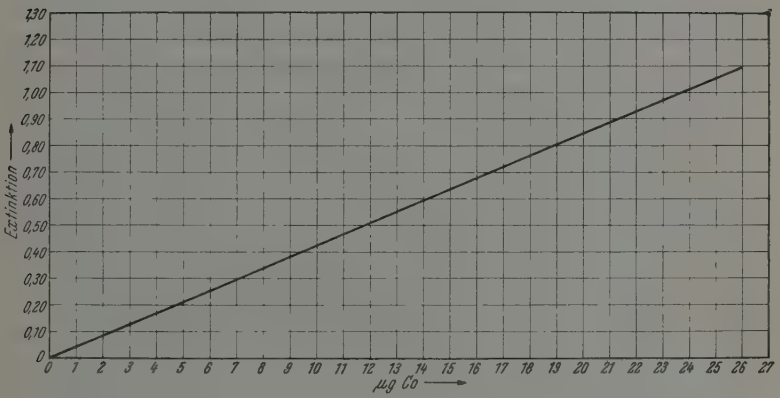


Abb. 2. Eichkurve für die Kobaltbestimmung mit Lichtfilter 620 und 50-mm-Küvette

Zur Aufstellung der Eichkurve wird Kobalt(II)nitratlösung als Standardlösung genommen. Wie Abb. 2 zeigt, ist das *Lambert-Beer*sche Gesetz im Mikrobereich erfüllt.

Reagenzien: 1. Pufferlösung, $p_H = 5{,}2$; 10 ml Eisessig p. a. und 80 g Natriumacetat p. a. in 1000 ml Wasser.

2. Natriumthiosulfatlösung: 20%ig.

3. Kaliumfluoridlösung: 20%ige Lösung von KF p. a. (Riedel de Haen).

4. Kaliumrhodanidlösung: 50%ig.

5. Tributylammoniumacetat: 10 ml durch Fraktionieren im Vakuum gereinigtes Tri-n-butylamin werden mit 17 ml Eisessig gemischt und mit bidestilliertem Wasser auf 50 ml aufgefüllt. Man schüttelt etwa 15 Minuten lang mit pulverisierter Aktivkohle und filtriert. Das so bereitete Acetat bleibt lange Zeit vollkommen farblos.

6. Iso-Amylalkohol, reinst. (Zum Ausschütteln benutzter Alkohol kann mit Sodalösung von Säure befreit und nach erfolgter Destillation erneut gebraucht werden.)

Arbeitsvorschrift: Bis zu 5 ml der nicht zu stark sauren Probelösung werden in einem zylindrischen Schütteltrichter von etwa 15 ml Inhalt mit 2 ml Pufferlösung, 2 bis 5 Tropfen Kaliumfluoridlösung, 2 bis 5 Tropfen Natriumthiosulfatlösung und 0,5 ml Kaliumrhodanidlösung vermischt. Dann fügt man 5 Tropfen Tri-n-butylammoniumacetat hinzu und schüttelt kräftig durch. Man extrahiert mit 1,5 ml Amylalkohol, den man so zugibt, daß damit der obere Glasstöpsel des Trichters abgespült wird. Die amylalkoholische Phase trennt sich unter sanftem kreisenden Schwenken des Trichters schnell ab. Bei Wiederholung dieser Operation kann leicht die wäßrige Schicht quantitativ abgelassen werden. Die alkoholische Phase gießt man am besten aus der Einfüllöffnung des Trichters durch ein in einem kleinen gewöhnlichen Trichter nicht zu fest eingestopftes Wattefilter in ein Meßkölbchen von 2 ml Inhalt und wäscht mit 0,5 ml Amylalkohol nach. Eine schwache Trübung des Filtrats kann durch Wasser verursacht sein und verliert sich in diesem Fall bei Zusatz der 0,5 ml Amylalkohol. Man mißt die Extinktion unter Verwendung des Lichtfilters 620 dreimal und mittelt. Die Färbung ist mehrere Tage lang stabil.

Die Bestimmung neben größeren Mengen von Eisen(III)- und Kupfer(II)-salz und anderen Fremdsalzen erfolgt am besten unter Maskierung mit Kaliumfluorid oder Reduktion mit Natriumthiosulfat. Kaliumfluorid verwendet man in fester Form, Natriumthiosulfat als 50%ige Lösung. Für die Bestimmung neben Eisenmengen bis 200 mg gilt folgende *Arbeitsvorschrift* (zur Bestimmung neben größeren Mengen Fe^{3+} oder Cu^{2+}): Man verfährt, wie in der allgemeinen Arbeitsvorschrift angegeben, mit dem Unterschied, daß man nach Zusatz des Puffers mit festem Kaliumfluorid bis zur Entfärbung versetzt (Fällung des Eisens als Natrium-Eisenfluorid) und vorhandenes Kupfer(II)salz mit etwas Natriumthiosulfatlösung reduziert.

Auf diese Weise sind 10 μg Co neben Eisenmengen bis 200 mg mit maximal 2% Fehler bestimmbar, entsprechend einem Verhältnis von Co : Fe = 1 : 20000, das heißt 0,005% Co im Eisen.

Das beschriebene Mikroverfahren wurde an Hand von Stahl-„Modell"-Lösungen geprüft.

„Modell"-Lösung I entsprach der Lösung von 5 g Stahl in 100 ml und enthielt: 1% W, 0,8% Mn, 0,5% Cu, 0,3% Mo, 0,3% Ti, 0,2% V, 0,2% Cr, 0,138% Co, 0,2% Bi, ad 100% Fe. Die Lösung war 10%ig salpetersauer; vor der Analyse wurde sie im Verhältnis 1 : 25 verdünnt. Eine „Modell"-Stahl-Lösung II enthielt: 2% W, 1,5% Mn, 1% Mo, 0,5% Cu, 0,1% V, 0,1% Ni, 0,1% Bi, 0,023% Co, ad 100% Fe, 6%ig salpetersauer. Es wurden verschiedene Volumina dieser Lösungen untersucht. Die Werte für Co sind in der folgenden Tabelle wiedergegeben:

Tabelle 1. Kobaltbestimmung in Stahl-„Modell"-Lösungen

Nr.	ml Modell-Lsg.		Entsprechende Fe-Menge in mg	Soll		gefunden	
	I	II		µg Co	% Co	µg Co	% Co
1	2		4	5,5	0,138	5,3	0,132
2	3		6	8,2	0,138	8,2	0,137
3	4		8	11,0	0,138	10,8	0,135
4	5		10	13,8	0,138	13,2	0,132
5	5		10	13,8	0,138	13,5	0,135
6	7		14	19,3	0,138	18,8	0,134
7		1	30	6,9	0,023	6,7	0,0223
8		2	60	13,8	0,023	14,3	0,0238

Dieser Überblick zeigt, daß zur Kobaltbestimmung in Stählen nur sehr wenig Material erforderlich ist.

Die Anwendung des Verfahrens auf die Reinheitsprüfung von Chemikalien versprach weiterhin günstige Aussichten. Sie wurden nach dem gleichen Verfahren wie Stahllösungen untersucht. Die Ergebnisse sind aus nachstehender Tabelle zu entnehmen:

Tabelle 2. Reinheitsprüfung von Chemikalien

Präparat	Benutzte Menge g	Extinktion	Co-Gehalt	
			µg Co	% Co
Eisen(III)chlorid p. a. Merck	5	0,833	21	0,0004
Anderes Präparat Eisen(III)chlorid p. a. Merck	1	0,425	10	0,001
Eisen(II)sulfat p. a. Merck	5	1,429	34	0,0007
$CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$ p. a. Riedel de Haën	0,25	0,530	12,3	0,005
Nickel(II)sulfat p. a. Merck.....	0,1	1,187	28	0,03
Mangan(II)-sulfat $\cdot 4\,H_2O$ Merck ..	0,2	0,530	12,2	0,006
Kaliumbichromat Merck	1	Der Co-Gehalt war sehr gering und daher nicht zuverlässig meßbar. Meist unter 0,00005%		
Ammoniumvanadat p. a.	0,1			
Cadmiumacetat p. a. Merck	5			
Zinkacetat p. a. Merck	10			

Der Firma Ernst Leitz, Optische Werke, Wetzlar, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemie danken wir für Unterstützung.

Zusammenfassung

Es wird über ein schnell ausführbares, photometrisches Verfahren berichtet, das Co-Gehalte von etwa 0,1% in Stahlproben-Einwaagen von etwa 5 mg mit guter Genauigkeit zu bestimmen gestattet. Das Verfahren eignet sich auch zur Reinheitsprüfung von Chemikalien.

Summary

A report is given of a rapid photometric process which permits the determination, with satisfactory accuracy, of the cobalt contents, in the neighborhood of 0.1%, in steel samples of around 5 mg. The process is suitable for testing the purity of chemicals.

Résumé

Description d'une technique photométrique rapide permettant de déterminer avec une bonne précision des teneurs en cobalt d'environ 0,1% dans des prises d'essais d'aciers de l'ordre de grandeur de 5 mg. Cette technique est également appropriée pour contrôler la pureté de produits chimiques.

Literatur

[1] *M. Ziegler, O. Glemser* und *E. Preisler*, Angew. Chem. im Druck.

Contribution from the Services Electronics Research Laboratory Extension (Admiralty), Harlow, Essex, England

The Use of the Weisz Ring Oven in Electrographic Analysis

By

William I. Stephen*

With 1 Figure

(Received April 26, 1956)

A new method of microchemical analysis using a device called the ring oven has recently been described by *Weisz*[1]. His method enables a qualitative analysis of fourteen common metals to be effected on a single drop of solution[2], and allows also for the semi-quantitative analysis of iron, cobalt, nickel, and copper[3]. *Bank* and *van der Eijk*[4] extend *Weisz*'s scheme to include arsenic and mercury. *Weisz* has used the ring oven method for the qualitative analysis of alloys and of specimens of archaeological interest[5]. It appeared, however, that the electrotransfer procedures of electrographic analysis developed independently by *Fritz*[6] and *Glazunov*[7] would be a more convenient means of carrying out simple metallurgical analyses on the micro scale when combined with the ring oven method. The present work has thus been confined to relating these two methods and the combined procedures which have been applied to qualitative and semi-quantitative analysis are called electro-ring testing and electro-ring colorimetry, respectively.

Electro-Ring Testing

The electrotransfer of ions from metallic materials is a highly convenient process having several advantages over normal methods of chemical attack: the use of strong acids is avoided, the attack is more powerful and is readily localised, and controlled dissolution of the specimen is obtained. These advantages accrue in a single operation.

* Present address: Department of Chemistry, The University, Edgbaston, Birmingham, 15, England.

The apparatus used for the electrolytic attack of metals is shown in Fig. 1. It consists of a stainless steel contact probe connected to the positive terminal of a 3 volt dry battery. The cathode assembly consists of a cylinder of non-conducting material containing a sprung aluminium plunger, approximately 6 mm in diameter which extends from the base of the holder. When the plunger is pushed into the holder so that the base of the plunger and the base of its holder are level, electrical contact is made with the terminal leading to the negative terminal of the battery. A resistance which limits the current to about 50 mA is placed in the circuit and the current taken during an electrolysis is observed on an ammeter.

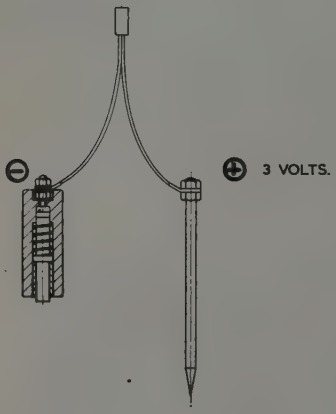


Fig. 1. Electrographic Apparatus

The procedure for metal testing is as follows. A disc of Whatman No. 41 paper (9 mm diameter) is immersed in a solution of a suitable electrolyte. Surplus moisture is removed with blotting paper and the damp paper disc is laid on the cleaned surface of the metal specimen. The cathode is placed on the paper disc and pressed home on its contact. The circuit is completed by touching the specimen with the pointed electrode, the current being passed for three to five seconds. The disc is carefully removed from the metal by means of a mounted snipe's feather and examined qualitatively by the ring oven procedure.

There are several possible ways of treating the disc of paper, depending upon the composition of the specimen. If, for example, the specimen is a pure metal — nickel — the disc contains only nickel ions and it can be transferred directly to the centre of a 5.5-cm Whatman No. 40 paper and placed on the ring oven. The nickel is washed from the disc into the filter paper with two or three fillings of the pipette. Normally, this suffices to remove all the soluble ions from the disc which is then removed with the clean snipe's feather. The washing of the nickel into the ring zone is then completed in the usual way. The paper is dried, fumed over ammonia, and sprayed with dimethylglyoxime. A uniformly distinct ring of nickel dimethylglyoxime is formed.

A similar procedure is applied to iron, cobalt, aluminium, magnesium, copper, zinc, tin, lead, and antimony; all metals which go into anodic solution can be tested in this way to provide ring zones of the respective elements.

This procedure is particularly useful in the identification of metallic coatings, which have been electrodeposited or applied by other means, more especially where the coating is so thin that controlled solution by electrolysis is perhaps the only way of avoiding attack of the base metal.

Alloy Testing

The electrographic method has been used extensively for testing the composition of alloys, in particular, copper, iron, and nickel base alloys. The major difficulty, however, has been the subsequent examination of the electrographic "print" by conventional spot test reactions. Identification schemes have been proposed by several workers for the ions held in the print, but these are by no means satisfactory because of the difficulty of applying several confirmatory spot tests on the single electrograph.

The use of the ring oven enables most of these difficulties to be overcome and it has been possible to examine qualitatively several types of alloys by an extension of the procedures already described. The use of specific electrolytes to mask the interference of unwanted ions is unnecessary. The filter disc is soaked in a solution of sodium nitrate or sodium chloride and is placed on the surface of the specimen alloy. Electrolysis is carried out for a few seconds, the disc is removed, and is then treated according to the type of alloy.

Copper-base alloys. The alloys which have been examined are:

1. Aluminium bronze ..... 90% Cu; 10% Al (approximately)
2. Manganese bronze..... 95% Cu; 5% Mn
3. Copper-beryllium ..... 98% Cu; 2% Be (approximately)
4. Cupronickel (coinage, G. B.) ..... 75% Cu; 25% Ni
5. Bronze (coinage, G. B.) ..... 95.5% Cu; 3.0% Sn; 1.5% Zn
6. Bronze (common) ..... 88% Cu; 10% Sn; 2% Zn
7. Brass (common) ..... 67% Cu; 33% Zn
8. Manganin ..... 70% Cu; 25% Mn; 5% Ni
9. Ferry (Wiggins)..... 55% Cu; 45% Ni
10. German Silver ..... 55% Cu; 25% Zn; 20% Ni

The qualitative procedures described by *Weisz* are used for the analysis of the ions in the paper disc. The disc is moistened with a drop of acetone and is placed on a No. 40 filter paper. The paper and disc are placed in the hydrogen sulphide generator and a slow stream of gas is drawn through them. Group II metals are precipitated as sulphides and the soluble ions are washed from the disc into a ring zone (Ring I). The disc is then treated with bromine vapour and ammonia, and the copper (plus cadmium, if present) is washed into a ring zone (Ring II) where it can be identified by application of conventional tests. Tin and antimony remain in the disc which can be examined further if the presence

of these elements is suspected. Ring I contains those elements present in the alloy which are not precipitated by hydrogen sulphide. Because the number of elements likely to be present is not very great (commoner alloys rarely exceeding a number of four constituent metals), rapid identification of the major elements is easily achieved by division of the ring zone. The entire qualitative examination can be completed in about five minutes, and the specimen shows no perceptible signs of having been attacked. The procedure is, therefore, a non-destructive one as only a minute surface layer of metal is removed. The compactness of the apparatus enables it to be used on assembled or manufactured parts where reasonable access to a flat surface is available. In the series of copper alloys listed above every element can be detected by this electro-ring testing procedure. The following nickel- and iron-base alloys have also been examined.

Nickel Alloys:

1. Nichrome ..... 60% Ni; 24% Fe; 16% Cr
2. Nimonic 75 ..... 80% Ni; 20% Cr
3. Iconel ..... 76% Ni; 15% Cr; 9% Fe
4. Monel ..... 60% Ni; 33% Cu; 7% Fe

Iron Alloys:

1. Alloy steel ..... chromium and manganese
2. Invar ..... 63.8% Fe; 36% Ni (0.2% C, not identified)
3. Nilo K ..... 54% Fe; 27% Ni; 17% Co

These alloys give positive identification reactions for all the elements contained in them. The general procedure described for the copper-base alloys is used, although if copper and other Group II metals are known to be absent, the treatment with hydrogen sulphide is unnecessary.

Quantitative Aspects of Electrographic Analysis

The quantity of metal which can be dissolved during the process of electrotransfer is often quite readily controlled. It is obviously desirable to make use of this fact in a quantitative, colorimetric approach to electrography. Although some work has been done on the quantitative aspects of electrographic analysis, particularly from a theoretical standpoint, insufficient knowledge is available of the experimental techniques, particularly with regard to the comparison of print densities and the precision to be expected. No generalised technique exists for quantitative electrography.

The difficulties can be resolved into two major ones: the estimation from the electrotransfer print of the amount of individual metal com-

ponents of the alloy dissolved during electrolysis and the estimation by the application of Faraday's laws of electrolysis of the total amount of alloy dissolved.

The first difficulty is the general one encountered in spot colorimetry and has largely been overcome by the development of ring colorimetry. This provides a satisfactory and convenient method of estimating by direct chemical means the amount of a particular metal transferred during electrolysis.

The second difficulty, however, cannot be overcome so readily. The amount of a particular metal electrotransferred to paper can be related to an alloy composition only if each component of the alloy dissolves in the proportion in which it is present originally in the alloy. *Glazunov* states that proportionate solution of the metal components occurs only when the alloy is a solid solution; an equipotential surface is then presented to the transfer medium. When more than one phase is present, each has its own solution potential, and the actual amount of metal dissolved during electrolysis depends on the individual composition and rate of solution of the separate phases.

However, it has been found experimentally that, as the potential applied to a polyphase specimen is increased, the differences between the individual phase potentials exert a diminishing influence on the relative solution rates of the components in each phase. The condition relating to alloys in solid solution is thus applicable to certain polyphase alloys.

Semi-Quantitative Analysis of Alloys — Electro-Ring Colorimetry

The semi-quantitative analysis of certain simple alloys has been effected using experimentally established conditions for the electrolysis, and ring colorimetry for the examination of the electrographs.

The test specimen having a cleaned surface is treated as in the qualitative procedure. The current is controlled during the electrolysis to a value which enables a sufficient amount of metal to be dissolved in a measurable period of time. It may be necessary to carry out one or two qualitative tests in order to obtain information regarding suitable times and currents to be used in the actual analysis. Three electrographs are taken using a constant current but altering the time in regular steps.

The electrographs, in the form of filter discs, are then treated by the methods of ring colorimetry according to the composition of the alloy. Thus, for the simple binary alloy, invar, containing iron and nickel, the filter discs are placed on the centres of Whatman filter papers (5.5 cm. No. 40) and the iron and nickel in each disc are washed into a ring zone by means of 0.1 *N* hydrochloric acid using the ring oven. The three filter

papers are then dried and cut into halves. One set of the halved papers is bathed in a 1% aqueous solution of potassium ferrocyanide to develop the iron, and the other set is bathed in a 1% solution of nioxime in acetone, containing a few drops of 0.880 ammonia solution. The nickel nioxime is contaminated with ferric hydroxide which is removed by bathing the papers in a 5% aqueous solution of tartaric acid. The papers are washed well in distilled water, then pressed between fresh sheets of absorbent paper, and dried in a stream of warm air. The relative amounts of iron and nickel in each set of halved papers are obtained by comparison of the semi-circular zones with standard scales of nickel and iron prepared from known concentrations of iron and nickel solution. Thus, as in the ring colorimetric procedure of *Weisz*, the total iron in the three iron sectors, and the total nickel in the three nickel sectors its related to a certain number of drops of iron and nickel solutions of identical concentration obtained from the standard scales of these elements; for example, a typical analysis may be tabulated as follows:

Alloy: Invar (iron and nickel)

Iron standard scale: 0.1 mg Fe^{3+} per ml
Nickel standard scale: 0.1 mg Ni^{2+} per ml
Volume of pipette: 1.5 μl

Iron			*Nickel*		
Electrograph	Standard Scale		Electrograph	Standard Scale	
1	.....	2	1	.....	1–2, 2
2	.....	4–6, 5	2	.....	2–4, 3
3	.....	8–10, 9	3	.....	6
total	.....	16	total	.....	11

These figures correspond to the total amount of iron and nickel, respectively, washed into the ring zones from the little filter discs, and because the amount of iron and the amount of nickel in the individual standard scales are the same, in this case 0.1 mg per ml, addition of these two figures gives the total metal present in the ring zones. If the standard scales were not made with identical amounts of each metal, a suitable factor would have to be applied to the readings from one standard scale to make them correspond with the readings from the other. In the simple alloy under consideration, each element should dissolve at an equal rate during the electrolysis, so that the amount of each found by analysis is proportionate to the amount of each element occurring in the alloy.

A simple calculation gives the percentage composition of invar; from the above figures

total iron electrolysed $\equiv$ 16 drops of standard iron solution,
total nickel electrolysed $\equiv$ 11 drops of standard nickel solution,
total alloy electrolysed $\equiv$ 16 + 11 drops = 27 drops of a mixed iron-nickel solution containing Fe : Ni = 16 : 11,
thus, % iron = 16/27 × 100 = 59.2 : actual, 64,
and % nickel = 11/27 × 100 = 40.8 : actual, 36.

By similar means, the following alloys have been analysed semi-quantitatively: cupronickel, 75% Cu, 25% Ni; cupronickel (ferry), 55% Cu, 45% Ni; invar, 64% Ni, 36% Fe; nilo K, 54% Fe, 27% Ni, 17% Co; German silver, 55% Cu, 25% Zn, 20% Ni. The following table lists the results of analyses obtained with these five alloys.

Alloy	% Composition — found*				
	Cu	Fe	Ni	Co	Zn
Cupronickel-Coinage	73.5	—	26.5	—	—
	72.0	—	28.0	—	—
	76.0	—	24.0	—	—
Cupronickel-Ferry	52.5	—	47.5	—	—
	57.0	—	43.0	—	—
	54.0	—	46.0	—	—
Invar	—	59.0	41.0	—	—
	—	65.5	34.5	—	—
	—	62.5	37.5	—	—
Nilo K	—	51.0	30.5	18.5	—
	—	56.5	26.0	17.5	—
	—	53.0	25.5	21.5	—
German silver	51.5	—	22.0	—	26.5
	53.5	—	24.0	—	22.5
	57.5	—	18.5	—	24.0

* Percentages are given to the nearest 0.5%.

In the analysis of the cupronickel alloys, the filter discs are treated first with hydrogen sulphide which fixes the copper as the acid-insoluble sulphide. The nickel is then washed into ring zones which are subsequently developed with nioxime. The filter discs then contain only copper sulphide which is oxidised with bromine vapour, and the copper washed into ring zones by means of 0.1 *N* hydrochloric acid. The ring zones are developed with a suitable reagent, either α-benzoin oxime or rubeanic acid.

Weisz has pointed out that ring colorimetry is best carried out using a standard scale prepared from amounts of an ion near to the identification limit of the reagent used to develop it in the ring zone. However, in ring electrography it sometimes happens, as in the case of the cupronickel

alloy given above, that one element is present in much larger amounts than any others; each element is electrolysed at an equal rate, which results in a wide variation in the amounts of the dissolved metals in the little filter discs. In the subsequent comparison of the unknown ring zones with standard scales of each element, it would be impossible to contain each set of ring zones within the limits imposed by the standard scales. Taking the 75%–25% copper-nickel alloy as example, if the electrographs were made to accommodate each of the three unknown nickel rings within the standard scale of nickel, all the copper rings would lie outside the range of a standard scale containing the same amount of copper in mg per ml. Ideally, this difficulty can be avoided by using a reagent to develop the copper rings which is three times less sensitive than the nickel reagent. But in practice it is necessary to extend the standard scale to higher concentrations of copper and to use a reagent which enables satisfactory comparison of the ring zones to be made at the higher level. α-Benzoin oxime is the preferred reagent in this case.

Such considerations must be taken into account in the analysis of alloys by electro-ring colorimetry; preliminary qualitative testing does enable suitable conditions to be determined for the subsequent semi-quantitative analysis.

The method is applicable to those alloys which contain elements whose determinations have been carried out by ring colorimetry. Unfortunately at the present time this excludes many alloys containing chromium and manganese. Electro-ring colorimetry is best suited to the classification of alloy types, particularly cupro-nickel and iron-nickel alloys. The method is simple and convenient, each analysis taking little longer than a conventional ring colorimetric determination. As new ring colorimetric procedures become available, the range of alloys able to be analysed by this electrographic method will be extended.

The author thanks the Admiralty for permission to publish, and Dr. *Herbert Weisz* for his helpful advice.

Summary

A combination of the *Weisz* ring oven methods and conventional electrographic methods is described for the rapid qualitative and semi-quantitative analysis of several simple alloys. The new procedures are named electro-ring testing and electro-ring colorimetry. The semi-quantitative analysis of five simple alloys is described.

Zusammenfassung

Es wird eine Kombination der Ringofentechnik nach *Weisz* mit üblichen elektrographischen Verfahren beschrieben, die sich für die schnelle qualitative

und halb-quantitative Analyse verschiedener einfacher Legierungen eignet. Diese neuen Verfahren werden als Elektro-Ringofen-Nachweis bzw. als Elektro-Ring-Kolorimetrie bezeichnet. Die halb-quantitative Analyse fünf einfacher Legierungen wird beschrieben.

Résumé

Description d'une technique comportant la combinaison des méthodes au four annulaire de *Weisz* et des méthodes électrographiques courantes pour l'analyse qualitative et semi-quantitative rapide de plusieurs alliages simples. Les nouveaux processus analytiques ont été dénommés essais électro-annulaires (electro-ring testing) et colorimétrie électro-annulaire (electro-ring colorimetry). Description de l'analyse semi-quantitative de cinq alliages simples.

References

[1] *H. Weisz*, Mikrochim. Acta [Wien] **1954**, 140.
[2] *H. Weisz*, Mikrochim. Acta [Wien] **1954**, 376.
[3] *H. Weisz*, Mikrochim. Acta [Wien] **1954**, 785.
[4] *C. A. Bank* and *W. van der Eijk*, Chem. Weekbl. **51**, 351 (1955).
[5] *H. Weisz*, J. Chem. Education **32**, 70 (1955).
[6] *H. Fritz*, Z. analyt. Chem. **78**, 418 (1929).
[7] *A. Glazunov*, Chim. et ind., Spec. No., **1929**, 425.

Contribution from the Services Electronics Research Laboratory Extension (Admiralty), Harlow, Essex, England

Contribution to Spot Colorimetry Using the Weisz Ring Oven

By

William I. Stephen*

(Received April 26, 1956)

The application of the Weisz ring oven to semi-quantitative inorganic analysis has led to the development of a new micro-analytical procedure, based on the principles of spot colorimetry. This new method, which *Weisz*[1] has described in the quantitative aspects of his work on the ring oven, shows a much greater precision and accuracy than can be attained by spot colorimetry. By analogy, the new procedure is termed "ring colorimetry".

Weisz has developed suitable procedures for the analysis of copper, iron, cobalt, and nickel by ring colorimetry. In the present work, his method has been extended to include the analysis of aluminium, beryllium, cadmium, magnesium, potassium, and zinc. Suitable reagents are available for the development of a coloured ring zone of each of the above elements: aluminium by means of the red alizarin-S lake, or the violet quinalizarin lake; beryllium by means of quinalizarin; cadmium by means of hydrogen sulphide, followed by conversion of the yellow cadmium sulphide to black silver sulphide[1]; magnesium by means of quinalizarin; potassium by means of dipicrylamine or sodium tetraphenyl-boron; zinc by means of potassium ferricyanide and 3 : 3′-dimethylnaphthidine[2]. Procedures are described below for the preparation of the standard scale of each element which enable satisfactory comparison to be made with rings prepared from solutions of unknown concentration. Only one standard scale is unstable, that of zinc-ferricyanide-3 : 3′-dimethylnaphthidine, but pronounced fading of the rings is only apparent after 24 hours.

* Present address: Department of Chemistry, The University, Edgbaston. Birmingham, 15, England.

In each analysis, a self-filling capillary pipette containing about 1.5 μl is used to provide a constant volume of solution. Standard scales and unknown rings are prepared using the same pipette.

I. *The determination of aluminium:* The standard scale of aluminium is prepared by transferring to the centre of a 5.5-cm Whatman No. 40 filter paper one drop of an aluminium chloride solution containing 0.1 mg of aluminium per ml. The paper is placed on the ring oven and the spot washed with 0.1 *N* hydrochloric acid. The ring zone of aluminium chloride is developed as follows: the dried paper is immersed in a 0.1 per cent solution of alizarin-S or quinalizarin in 2 *N* aqueous ammonia, washed well in water, then treated with 1 *N* acetic acid. The paper is again washed well and dried in a current of warm air. Both the red alizarin-S lake and the violet quinalizarin lakes are stable. This procedure is repeated with 2, 4, 6, 8 and 10 drops of the standard solution, thus providing a scale consisting of six ring zones of aluminium.

Suitable amounts of the unknown solution are transferred to filter papers and the ring zones developed as above. Comparison of the unknown rings with the standard scale is then made according to the method described by *Weisz*.

II. *The determination of beryllium:* The standard scale of beryllium is prepared as for aluminium, but using a solution containing 0.1 mg of beryllium per ml. The ring zones are developed by immersing the papers in a solution of 0.05 g of quinalizarin in 100 ml of 0.1 *N* sodium hydroxide. After washing with water, they are bathed in 1 *N* acetic acid and thoroughly washed before drying. The rings are stable.

III. *The determination of cadmium:* The cadmium scale is prepared from a solution of cadmium chloride containing 0.1 mg of cadmium per ml. The ring zones are developed using the procedure described by *Weisz* for the ring colorimetry of copper. The papers are immersed in a saturated aqueous solution of hydrogen sulphide, and are then rinsed thoroughly in running water to remove hydrogen sulphide. The yellow rings of cadmium sulphide are then converted into black silver sulphide by bathing in a 1 per cent aqueous solution of silver nitrate. Excess silver ions are removed by thorough washing of the papers in distilled water. The rings are stable.

IV. *The determination of magnesium:* The blue quinalizarin lake is formed as for aluminium and beryllium, using a solution of magnesium chloride containing 0.1 mg of magnesium per ml. The papers are bathed in a solution of 0.05 g of quinalizarin in 100 ml of 0.1 *N* sodium hydroxide, and are thoroughly washed before drying. The blue ring zones are stable.

V. *The determination of potassium:* Two reagents can be used to develop the ring zones, hexanitrodiphenylamine and sodium tetraphenyl-

boron. Although the former reagent is less sensitive, it is the preferred one; comparison of the intensities of the potassium tetraphenylboron rings must be made by transmitted light. The sodium tetraphenylboron reagent is best used for qualitative purposes.

The standard scale is prepared using a solution of potassium chloride containing 0.3 mg of potassium per ml. The papers are immersed in a 1 per cent solution of sodium hexanitrodiphenylamine in water, and after rinsing in water, they are placed in 0.1 *N* nitric acid, and rinsed again in water before drying. The rings are stable.

VI. *The determination of zinc.* The zinc scale is prepared from a solution containing 0.1 mg of zinc per ml, present as the chloride. The ring zones are treated with a 1 per cent solution of potassium ferricyanide in water, the reagent being applied only along the outline of the ring zone by means of a capillary. The zinc ferricyanide is then treated with a saturated solution of 3 : 3′-dimethylnaphthidine in 1 *N* hydrochloric acid, again applied to the ring zone by means of a capillary. A diffuse purple ring is formed. On washing with distilled water, a sharp ring containing the oxidised reagent adsorbed on zinc ferrocyanide is obtained. The rings are suitable for comparison only on the day of preparation

Table I. Semi-quantitative Analysis by the Ring Oven

Element	Amount Taken mg/ml	Amount Found mg/ml		
1. Aluminium	0.36	0.34	0.35	0.37
	0.22	0.21	0.225	0.21
	0.47	0.49	0.50	0.47
2. Beryllium	0.09	0.08	0.07	0.09
	0.34	0.35	0.33	0.34
	0.41	0.40	0.41	0.42
3. Cadmium	0.16	0.155	0.15	0.17
	0.32	0.31	0.34	0.34
	0.54	0.51	0.55	0.53
4. Magnesium	0.26	0.24	0.245	0.27
	0.35	0.37	0.36	0.36
	0.48	0.45	0.45	0.48
5. Potassium	0.10	0.09	0.105	0.11
	0.25	0.24	0.23	0.235
	0.50	0.48	0.51	0.52
6. Zinc	0.37	0.395	0.38	0.36
	0.55	0.54	0.55	0.57
	0.74	0.73	0.74	0.76

Results: Table I summarises the results obtained in these six colorimetric determinations. In several cases, the accuracy is within the $\pm$ 5 per cent claimed by *Weisz* for the method. The determinations are simple and rapidly effected; the preparation of a standard scale and an analysis of a solution of unknown concentration takes about 1 hour.

The author acknowledges the permission granted by the Admiralty for the publication of this work.

Summary

The semi-quantitative analyses of aluminium, beryllium, cadmium, magnesium, potassium, and zinc by the method of ring colorimetry developed by *Weisz* is described. Conventional reagents are used to develop the ring zones of the six elements. The procedures used are rapid, simple, and of sufficient accuracy.

Zusammenfassung

Die halb-quantitative, kolorimetrische Bestimmung von Aluminium, Beryllium, Cadmium, Magnesium, Kalium und Zink nach der Ringofentechnik von *Weisz* wird beschrieben. Zur Entwicklung der gefärbten Ringe werden für die sechs erwähnten Metalle übliche Reagenzien verwendet. Das angegebene Verfahren ist rasch, einfach und von hinreichender Genauigkeit.

Résumé

Description des analyses semi quantitatives de l'aluminium, du beryllium, du cadmium, du magnésium, du potassium et du zinc par la méthode de colorimétrie annulaire mise au point par *Weisz*. Le développement des zones annulaires des six éléments est effectué à l'aide des réactifs habituels. Les techniques mises en œuvre sont rapides, simples et d'une suffisante exactitude.

References

[1] *H. Weisz*, Mikrochim. Acta [Wien] **1955**, 785.
[2] *W. I. Stephen*, unpublished work.

From the Microchemical Group, Stamford Research Laboratory, Research Division, American Cyanamid Company, Stamford, Connecticut, USA.

A New Small-Size Spherical Ground Joint for the Carbon-Hydrogen and Dumas Procedures

By

J. A. Kuck, Patricia L. Altieri and **Mignal Arnold**

With 4 Figures

(Received September 1st, 1955)

Introduction

In connection with a study of the carbon-hydrogen determination being reported separately[1] it was decided to replace the usual rubber connections of the absorption train by suitable ground joints. A survey of the literature disclosed that although absorption tubes with ground glass joints[2–5] as well as other connecting devices[6–8] have been tried, they did not become popular. The use of rubber connections persists in most laboratories because of their flexibility despite the recognition that rubber deteriorates quite rapidly. This situation apparently continues although ground joints are deemed necessary in other research involving trace components in gases.

Consequently it was decided to reinvestigate the problem of ground joint connections for the absorption train in the hope of meeting objections by improvements in design. The spherical joint type of connection that finally evolved from our consideration of the problem has proved completely satisfactory in practice, and this is supported by experimental data[1].

Choice of Ground Joint

In selecting a suitable ground joint for the absorption train a spherical joint was considered preferable to a standard taper. The latter imposes too great a strain on the tip of the combustion tube because of the leverage exerted at the first connection when the entire absorption train is completely rigid. With spherical joints, on the other hand, a slight

accidental displacement of the guard tube can be absorbed by a yielding of one of the three spherical joints in the train. The tip of the combustion tube is perhaps even safer with spherical joints than with rubber connectors, provided that the spring clips holding the spherical joints together are loose enough to permit slippage of the ground surfaces. A compression force in the clip of from 800 to 1000 g has been found satisfactory for this requirement. The figure was determined by testing several satisfactory clamps in a standard strength testing machine. The measurement was taken with the tension connectors of the machine pulling at the mid-length of each jaw and the jaws about parallel.

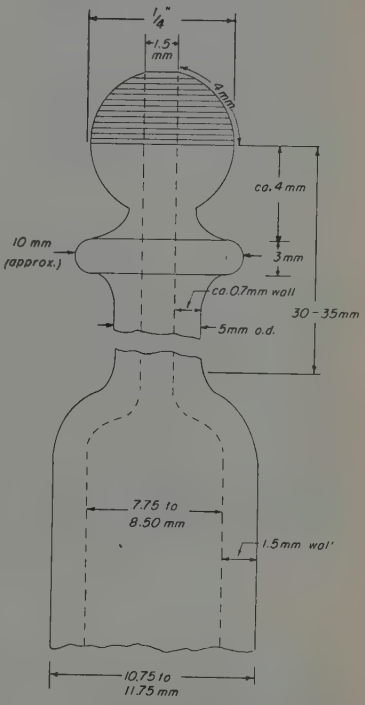


Fig. 1. Dimensions of Small Size Spherical Joint (Ball)

Besides protecting the tip of the combustion tube, the use of spherical joints facilitates connecting and disconnecting the absorption tubes. There is less chance of freezing, especially at the vulnerable tip of the combustion tube where an external glass joint with a greater coefficient of expansion has to engage an inner member of vitreous silica.

At the start of the work the chief obstacle to the use of spherical joints was the lack of commercially available joints in a small enough size. There was also the question as to whether or not such a small joint would be gas tight when used without a lubricant. A supplier* was finally located, who agreed to try making a suitable ball-and-socket joint in both Pyrex and soft glass. The maker** of our heavy-walled combustion tubes also cooperated by preparing suitable ball joints of vitreous silica to fit the soft-glass socket of the absorption tube.

The silica ball and soft-glass socket take the place of the first rubber connection of the carbon-hydrogen absorption train. Pyrex sockets are used with the sealable absorption tube of the Prater type for the "rapid"

* Herman Leuthner, 200-21, 28th Avenue, Bayside, Long Island, New York.

** Thermal American Fused Quartz Co., 18 Salem Street, Dover, N. J.

carbon-hydrogen determination[1] and for connecting with the combustion tubes of the *Dumas* nitrogen and the iodine determination. Likewise the use of the silica ball gives a vitreous silica combustion tube that can function in a variety of combustion procedures.

Fig. 2. Various Spherical Joint Connections (Quartz, Pyrex, and soda-lime glass)

Our experience with the quartz ball-soft glass socket combination as well as with ball and socket connections of soft-to-soft or Pyrex-to-Pyrex glass has shown that these devices, when clean and dry, can be perfectly gas tight under ordinary pressure conditions. No lubricant is needed. This can be demonstrated when such joints are used in a system in conjunction with a microchemical flowmeter of the rotameter type. Closing the gas exit will cause the rotameter float to drop to the bottom of the tube, thus indicating a complete stoppage of gas flow; the slightest leak will show itself in a slight rise of the float and maintenance of a new level. The rotameter is a sensitive test for gas tightness when a high level of sulfuric acid is maintained around the bell-type gas holder of the usual *Pregl* pressure regulator. Balls and sockets that have been ground with reasonable care were found to be interchangeable. Freezing does not occur. It is recommended, however, that each joint be checked before use by placing it under water and filling the apparatus with air which is compressed

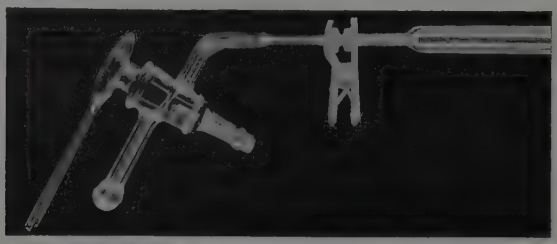


Fig. 3. Pyrex Connection for the *Dumas*

by blowing with the mouth. This will quickly disclose a serious leak. The rotameter test, on the other hand, is always available during operation of the carbon-hydrogen train and serves as a safeguard against the appearance of an unexpected leak in a joint already tested and passed.

In selecting a suitable size for the new small ball and socket joint, a ball diameter of exactly $^1/_4$ inch (6.35 mm) was chosen. This dimension was selected because the $^1/_4$ inch hemispherical steel drill is commonly available in American machine shops. It is thus possible to prepare an interchangeable socket in metal as well as having a metal tool for grinding the glass ball.

The dimensions of the glass or quartz ball are shown in Fig. 1. In order to strengthen the combustion tube tip, a 5-mm o. d. capillary with

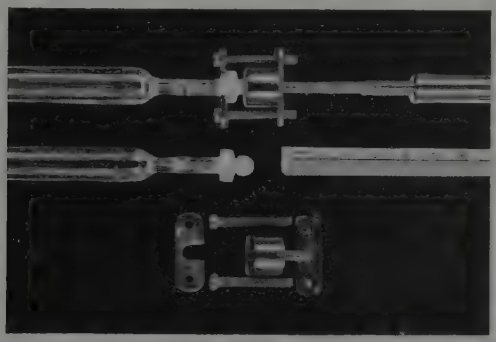


Fig. 4. Metal Socket

a 1.5-mm bore has been substituted for the usual fragile 3.25 — 0.05-mm thin-walled tubing. Fig. 2 illustrates the connection between the quartz combustion tube and the *Pregl* soft-glass water absorption tube (center arrangement). At the top of the figure is a quartz ball and a Pyrex socket on 4-mm tubing. The lower arrangement is the connection between the carbon dioxide absorption tube and the guard tube: a soft-glass ball to soft-glass socket. Similar connections of Pyrex ball to Pyrex socket on absorption tubes of the Prater type will be shown in a subsequent paper where their use in comparative studies with rubber connections will be described[1]. Fig. 3 shows a Pyrex socket on the *Dumas* stopcock. The stopcock itself is according to specifications recommended by the Committee on Microchemical Apparatus of the American Chemical Society. A No. 12 $1^1_{\ 2}$ ball and socket connection for the nitrometer was recommended several years ago[9]. A small-size socket on the *Dumas* stopcock is useful in the original *Pregl* procedure where frequent removal of the

combustion tube from the furnace is necessary for the introduction of samples. Fig. 4 shows a metal socket made to fit the quartz ball. This combination is useful in special work.

A suitable clamp for the joint had to be devised. When the ball and stem diameters are almost equal, a pinch clamp of the usual type is insecure. Consequently a shoulder had to be put on the member bearing the ball. The back of the socket, of course, constituted a suitable shoulder in itself. Fig. 2 illustrates a quartz collar or glass shoulder at a point about 4 mm behind the maximum diameter of the ground zone. In the case of glass the shoulder must be formed by blowing before the lamp. With silica, by virtue of its low coefficient of expansion, it is possible to grind a flat-edged collar without setting up any undue strain in the material.

The clamp was designed to meet these conditions. One jaw was offset in order to obtain parallelism when the clamp was opened to the wide spread required (ca. 10 mm). In order to guard against slipping, both jaws were given a slight curve to fit shoulder and socket. In the case of the quartz ball and glass socket connection, however, it was necessary to bend only one jaw. Here the curved one engages the shoulder of the socket while the straight one presses against the flat side of the collar at all points. This arrangement gives great stability with a clamp exerting only moderate pressure. It is ideal for the first connection near the furnace where gas tightness might otherwise be difficult to maintain in a ground joint.

Our first metal clamps for holding the spherical joints together were made in our own shop. Later, our supplier suggested a much cheaper device that can be easily made from an ordinary battery clip (Fig. 2). Suitably spaced forked grips are substituted for the original teeth of the clamp. If the tension of the original coil spring is too strong, a lighter spring with fewer coils can be substituted.

Summary

A new small-size spherical ground joint for microchemical work is described. A ball diameter of exactly $^1/_4$ inch diameter makes it possible to machine a corresponding socket of metal very cheaply. Small spherical joints have been made of Pyrex, soda-lime glass, and vitreous silica. Combinations of these have been used very effectively in the micro carbon-hydrogen, *Dumas* nitrogen and iodine combustion procedures. A statistical study of the application of the small-size spherical joints in the carbon-hydrogen procedure is being reported in a separate paper.

Zusammenfassung

Sphärische Schliffverbindungen wurden für den Gebrauch bei Mikroverbrennungen entwickelt. Ein Kugeldurchmesser von genau $^1/_4$ Zoll

(6,35 mm) ermöglicht es, entsprechende Metallschalen billig herzustellen. Die Schliffteile wurden aus Natronkalkglas, Pyrex und Quarzglas hergestellt; verschiedene Kombinationen derselben wurden erfolgreich bei der Stickstoffbestimmung nach *Dumas* und bei Jodbestimmungen verwendet. Über Erfahrungen mit kleinen sphärischen Schliffverbindungen bei der Mikrobestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff wird in einem weiteren Beitrag berichtet.

Résumé

Mise au point de joints rodés sphériques pour leur emploi dans les microcombustions. Un diamètre de la sphère de $^1/_4$ de pouce (6,35 mm) permet de fabriquer des coquilles métalliques correspondantes, peu coûteuses. Les parties rodées sont réalisées en verre à la soude, en Pyrex ou en silice; on a pu les associer entre elles avec succès, de diverses façons, pour le dosage de l'azote d'après *Dumas*, ainsi que pour les dosages de l'iode. Les résultats obtenus lors de l'emploi de petits joints rodés sphériques dans le microdosage du carbone et de l'hydrogène seront exposés dans une autre communication.

Literature

[1] *J. Kuck* and *P. Altieri*, Mikrochim. Acta [Wien] **1956**, 1550.
[2] *E. Müller* and *H. Willenberg*, J. prakt. Chem. **99**, 34 (1919).
[3] *J. Unterzaucher* and *K. Bürger*, Ber. dtsch. chem. Ges. **71**, 429 (1938).
[4] *G. Royer, A. Norton*, and *O. Sundberg*, Ind. Eng. Chem., Analyt. Ed. **12**, 688 (1940).
[5] *F. Fischer*, Analyt. Chemistry **21**, 827 (1949).
[6] *W. Kirsten*, Mikrochim. Acta [Wien] **1953**, 41.
[7] *W. Kirsten*, Analyt. Chemistry **25**, 74 (1953).
[8] *T. Mitsui*, Bull. Research Inst. Food Science, Kyoto University **1953**, 39.
[9] 1949 Report on Recommended Specifications for Microchemical Apparatus, Committee on Microchemical Apparatus, Division of Analytical Chemistry, Analyt. Chemistry **21**, 1555 (1949).

From the Microchemical Group, Stamford Research Laboratory, Research Division, American Cyanamid Co., Stamford, Connecticut, USA.

Spherical Ground Glass Joints vs. Rubber Tubing Connectors on the C and H Absorption Train

(A statistical study)

By

J. A. Kuck and **Patricia L. Altieri**

With 3 Figures

(Received September 1st, 1955)

Introduction

In the course of a systematic study of various sources of error in the carbon-hydrogen determination carried on for several years in this laboratory, the relative merits of rubber and of ground joint glass connections came under review. It has been our experience that difficulty with the carbon-hydrogen determination is sometimes directly traceable to the use of rubber connections in the absorption train. At other times, however, the use of rubber seems to create no special problem at all, and one can obtain satisfactory analyses over a long period of time.

The first symptom of unsatisfactory operation is a tendency toward high results for both carbon and hydrogen. In such instances we have often observed that theoretical results can be obtained again by replacing one or more rubber connections on the absorption train. Moreover, it is most often the connection adjacent to the heating mortar that requires change; the others less frequently. There is no difference in appearence of the discarded tubing and the replacing piece from the same original material. Furthermore, our whole stock of rubber tubing for connectors comes from the same supplier who always carries out the impregnation in the approved fashion.

Nevertheless, there is no doubt that high carbon and hydrogen values are often associated with a need for new rubber connections. In fact there have even been a few instances when it has been necessary to

replace connections several times in the course of a single day in order to "keep the results down". This has occurred during serial analyses of a standard test substance of established purity.

Consequently it was decided to determine by statistical analysis if the use of ground joints in place of rubber connections really makes any difference in the results of the carbon-hydrogen determination. Two series of analyses were to be performed under conditions that would be identical except for the type of connection used in the absorption train. The analytical figures comprising both sets of data obtained were to be compared for their accuracy and precision. It was decided to wait for a time when high results were being consistently obtained with the rubber connected absorption tubes as the suitable moment for carrying out the comparative experiment. Hence the carbon and hydrogen data subsequently reported in Tables I, II and III for rubber connectors are "poor" data and would be quite unacceptable by ordinary standards because they were obtained at a time when the equipment was not functioning properly. These figures present a sharp contrast to the corresponding values for ground glass joints in Tables I, II and III obtained very shortly afterward under otherwise identical experimental conditions. These latter figures are quite satisfactory.

Table I. C and H Determinations on Cystine

Rubber Connectors				Ball and Socket Joints			
% C		% H		% C		% H	
Theory	Found	Theory	Found	Theory	Found	Theory	Found
29.99	31.52	*5.03*	5.51	*29.99*	30.24	*5.03*	4.89
	30.63		5.63		30.07		5.11
	30.60		5.44		30.13		5.14
	31.48		5.66		29.94		5.05
	30.58		5.58		30.07		5.11
	30.49		5.91		30.29		5.12
	30.28		5.60		30.01		4.93
	30.98		5.63		29.82		5.05
	30.59		5.80		30.09		5.23
	30.26		5.99		29.85		5.16
	Mean — 30.74		Mean — 5.68		Mean — 30.05		Mean — 5.08

In order to confine the experiment to the effect of only the connectors themselves, a so-called "empty tube" or "rapid" method was selected as the vehicle for the statistical test. The choice of such a procedure eliminates many extraneous variables in one step; e. g., the numerous possible changes related to the materials of the *Pregl* combustion tube filling and the lead dioxide. Only the possible effects of differences in

handling the absorption tubes themselves occasioned by the use of the ground glass joints remain to be considered.

Table II. C and H Determinations on Tetraethyl Ethanetetracarboxylate

Rubber Connectors				Ball and Socket Joints			
% C		% H		% C		% H	
Theory	Found	Theory	Found	Theory	Found	Theory	Found
52.83	51.99	*6.90*	7.42	*52.83*	53.11	*6.90*	7.11
	54.20		7.24		53.09		6.98
	53.09		6.92		52.83		7.14
	54.20		7.44		53.08		7.08
	54.16		7.42		52.66		6.97
	52.79		7.38		52.88		7.12
	54.55		8.31		53.15		7.00
	53.71		8.04		52.66		6.95
	54.21		8.07		52.50		7.11
	54.10		8.02		53.09		7.15
	Mean = 53.70		Mean = 7.63		Mean = 52.91		Mean = 7.06

Table III. C and H Determinations on Acetanilide

Rubber Connectors				Ball and Socket Joints			
% C		% H		% C		% H	
Theory	Found	Theory	Found	Theory	Found	Theory	Found
71.09	72.36	*6.70*	7.58	*71.09*	71.32	*6.70*	6.83
	72.65		7.58		71.38		6.72
	71.75		8.44		71.34		6.76
	73.04		8.02		70.86		6.78
	71.99		7.28		71.20		6.64
	72.36		7.43		71.27		6.89
	72.33		7.60		70.84		6.79
	72.53		7.26		71.14		6.83
	72.52		7.38		70.83		6.74
	72.21		7.41		70.76		6.80
	Mean = 72.37		Mean = 7.60		Mean = 71.09		Mean = 6.78

It is not within the scope of this paper to establish the validity of our "rapid" method because others have already done so before us[1–4]. Suffice it to say that the procedure used was our latest and best; and a satisfactory one for 3-mg samples. It has been used routinely in this laboratory for several years as a check on the classical *Pregl* method and its agreement with the latter has been verified with many samples.

The use of a "rapid" combustion method, however, requires a change in absorption tube design. The 0.25-mm diameter capillaries of the conventional *Pregl* absorption tubes are too constricted for the fast flow of oxygen called for by the procedure; a diameter as large as 2 mm is more appropriate. Such a diameter, of course, affords no protection against inward diffusion of atmospheric moisture at the time of weighing and hence some kind of a sealable absorption tube must be used in the "rapid" combustion. On the other hand, the use of a closed container for an absorption tube introduces a new problem: that of buoyancy. Weighing errors from this source can be very serious. However it can be assumed that in a modern air-conditioned laboratory with controlled temperature and humidity the density of the room air will not change enough between weighings to produce significant changes in the weight of an absorption tube. Sharp and unexpected changes in the room barometer are more to be feared in this respect and may be caused by turning on and off hood fans, etc. Most important, however, is making sure that each absorption tube contains the same amount of oxygen each time it is weighed. This is assured by always closing off the absorption tubes before disconnecting from the train and by always closing them off in the same reverse order: 3, 2, 1. Thus, by virtue of the constant head of oxygen at the pressure regulator, each absorption tube will contain oxygen at the same pressure each time it is closed and variations in weight will be prevented.

An absorption train made up of three sealable absorption tubes of the Prater type[5] is shown in Fig. 3. These are of Pyrex and have been provided with the $^1/_4$-inch ball and socket joints described in the preceding paper[6]. The joints are used dry without lubricant. The absorption tube at the right contains Dehydrite (anhydrous granular magnesium perchlorate) as absorbent for water; the center one contains 6–12 mesh silica gel impregnated with acid permanganate as absorbent for oxides of nitrogen; and the tube at the left contains Ascarite as absorbent for carbon dioxide.

It is now only necessary to ensure that the absorption train with ground joints has the same resistance to gas flow as that with rubber connections. This might mean identical thicknesses of layer of the three absorbents used. With the fast oxygen sweep of 55 ml/min, however, any slight difference in gas resistance between the two trains is undetectable and there is no way of balancing out a difference in rate of gas flow by adjustment of the Mariotte flask.

Furthermore, the shift from rubber to ground joint connections does involve one significant difference in the handling of the absorption tubes: the usual probing and wiping can be omitted. After a thorough wiping at the start of the day, the absorption tubes can be handled with gloves

and need only be clipped together when attaching to the combustion train. Thus one more variable can be eliminated by the use of ground joints: i. e., wiping the side arms free of the glycerol film that deposits from the rubber connection.

The Experiment

Three test substances of known purity were used in our study of carbon and hydrogen figures obtained by the "rapid" method when rubber connectors on the one hand and ground joints on the other were used in the absorption train. The compounds were National Bureau of Standards cystine, tetraethyl ethanetetracarboxylate, and National Bureau of Standards acetanilide. Ten determinations were carried out for each type of connection and for each of the three samples. Tables I, II and III present the results obtained. Combustions with rubber connectors were first performed with all three samples in immediate succession, no values being omitted from the list. Then the corresponding series of data for the spherical glass joints were collected in a similar sequence. The accumulated data for both series were subjected to statistical analysis as will be subsequently discussed.

The Rapid Determination of Carbon and Hydrogen

Since the statistical results reported below are based upon work with our own "rapid" method, various important facts about our procedure should be mentioned. Our method is fundamentally that of *Korshun* and *Gel'man*[1] but with modifications determined by our own experience. In it are also embodied valuable suggestions from the work of *Elving* and *McElroy*[2], *Belcher* and *Spooner*[3] and *Ingram*[4]. An important feature is *Korshun*'s pre-pyrolysis of the sample in a limited amount of oxygen within a silica capsule (Fig. 1). The vapors of the cracking products then issue forth from the mouth of the capsule into the fast oxygen stream where immediate oxidation occurs. Unless complete pyrolysis of the sample takes place before the combustion gases enter the hot zone of the combustion tube for final oxidation, successful combustions cannot be achieved.

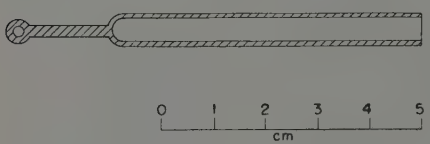


Fig. 1. Sample Capsule for Rapid C and H Determination (Longitudinal Section)

Our rate of oxygen flow is about 55 ml/min and does not require precise regulation. The combustion of any sample may be accomplished in 10 to 15 minutes with no loss of time in sweeping the combustion

products into the absorption tubes. A 15-cm roll of silver gauze is placed near the exit end of the combustion tube to retain any halogen or sulfur oxides, and an absorption tube with acid permanganate on silica gel between the water and carbon dioxide tubes serves as an external scrubber for oxides of nitrogen that may form in small amounts. The troublesome lead dioxide and the heating mortar are eliminated, a significant advantage of the fast sweep technique.

Apparatus

Heating. The furnaces used for our "rapid" method are automatic units of the *Flaschenträger* type with platinum wire windings. The long burner (20 cm) is set at 800°, the temperature being taken inside an empty quartz combustion tube by a Pt/Pt—Rh thermocouple. The short electric burner (10 cm) which is set at 750° does not travel. Thus both furnaces (30 cm) are permanently located near the exit end of the combustion tube with $^3/_4$-ths of the length of the long burner covering the silver gauze roll. The sample is ignited by heating with a Bunsen burner (ca. 1000°) held in the hand, and the time for ignition ranges from 7 to 10 minutes. The data for carbon and hydrogen did not appreciably change when azobenzene was burned and the furnace temperature was chosen anywhere in the range between 800° to 500° C. The carbon values shifted neither up nor down.

The Combustion Tube. The transparent quartz combustion tube is of standard dimensions. Its inlet side arm ends in a 12/1.5 quartz ball for connection to a corresponding socket on the exit end of the flowmeter. In the experiments with rubber connectors in the absorption train, the combustion tube was provided with the usual 3.25 ± 0.05 mm diameter exit tip for connection to the absorption tubes. When spherical joints were used, it was fitted with a $^1/_4$-inch ball on a 5 mm o. d. stem[6].

The few materials that go into the combustion tube are introduced in the following order. First, three 4-cm lengths of 0.014-inch silver wire, twisted together into a strand, are inserted as usual into the tip of the combustion tube to conduct heat along it and prevent condensation of water there during combustion. This is followed by a 1-cm ball of the same wire pressed into the body of the combustion tube in order to confine the strand to the tip. Finally, the 15-cm roll of silver gauze (20 mesh/inch, 0.014-inch diameter wire) is inserted and pushed down to the silver wire ball.

The combustion tube is then placed in the furnaces so that about 4 cm project beyond the exit end of the long furnace.

The Pressure Regulator and Purifying Train. The "rapid" method necessitates changes in the pressure regulator and purifying train. The former consists of a 250-ml glass cylinder (250 mm × 60 mm diameter)

and the usual *Pregl* bell. The cylinder is filled two-thirds full with concentrated sulfuric acid (150 ml) and is secured against upset by means of a clamp at its top. As an added safety precaution, it is placed in a suitable 1-l stainless steel beaker. The inlet tube of the gas holder is provided with a 12/1.5 Pyrex ball; the outlet with a 12/1.5 socket. The oxygen feed line from the cylinder consists of $^1/_4$-inch copper tubing terminating in a $^1/_2$-inch stainless steel socket to fit the ball on the inlet tube of the pressure regulator.

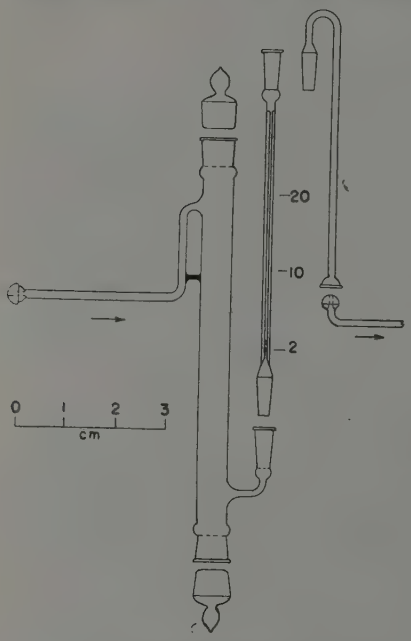


Fig. 2. Gas Purifier and Rotameter for Rapid C and H Determination

After the sulfuric acid has been added, the bell which has been passed through a suitably perforated Petri dish cover is carefully immersed to a depth of 40 mm in the acid and is secured by the clamp. Then the cover is lifted up and glass wool is pushed down around the bell to a short distance below the rim of the cylinder as a protection against splashing.

The large volume of oxygen passed in the "rapid" combustion requires a large and effective purifying tube, Fig. 2. This consists of a vertical piece of 22 mm tubing, 360 mm long, provided with S. T. 19/22 ground stoppers at each end and with horizontal inlet and outlet arms. The inlet arm is horizontal when it approaches the vertical tube at its midpoint; then it extends upward to join the upper end of the main tube at a point just below the ground-joint stopper. The open end of the inlet tube terminates in a 12/1.5 ball joint. The outlet tube leaves the main tube just above the lower ground-joint stopper and extends horizontally outward for 3 cm. Here it makes a 90° upward bend and ends in a S. T. 10/30 outer ground glass joint for connection to a vertical rotameter. The vertical tube receives three layers of absorbent separated and held

in place by glass wool. The middle one is Ascarite; those above and below Dehydrite. The stoppers are sealed with Krönig's cement.

The Flowmeter. Since a bubble counter is impractical for oxygen at 55 ml/min, it has been replaced by a flowmeter of the Rotameter type. The flowmeter used by us (Emil Greiner G-9143 C) measures air flow from 3 to 170 ml/min. (For 55 ml/min the stainless steel ball stands at 6 on the scale; the sapphire ball at 8.5.) Besides giving constant indication of the rate of oxygen flow the flowmeter is useful for detecting leaks in the absorption train. If the system is gas-tight from the Mariotte bottle stopcock to the

Fig. 3. Absorption Train of Pyrex Tubes with Small Size Spherical Joints

flowmeter, both balls of the Rotameter will drop to the bottom of the tube and remain there as long as the stopcock is closed. Even with a very slow leak, however, they will rise slightly and maintain a new level.

The upper end of the flowmeter bears a S. T. 10/30 outer ground joint. Connection is made from here to the side arm of the combustion tube by a connecting link of capillary tubing with a S. T. 10/30 inner joint on one end and a 12/1.5 socket on the other.

Absorption Tubes and Filling. The Prater absorption tubes already referred to (Fig. 3) have the following dimensions: overall length 120 mm, extent of side arms 63 mm, o. d. of barrel 9 mm, o. d. of side arms 4 mm, and i. d. of side arms 2 mm. The weight of the empty absorption tube when provided with ball and socket joints is about 15 g.

The filling of the water absorption tube is 10–20 mesh Dehydrite held in place by two plugs of glass wool. The filling for the carbon dioxide tube is Ascarite protected at the exit by Dehydrite.

The tube for the absorption of nitrogen oxides contains an especially-prepared absorbent. Silica gel (6–12 mesh) is dried for 3 hrs at 200°. The dried gel is added slowly to a solution of 0.25 g $KMnO_4$ in 5 ml of conc. sulfuric acid in a glass-stoppered flask with vigorous shaking (caution!) until all of the acid is absorbed by the gel. The pellets should appear slightly damp at this point. If they are still dry, a few more drops of conc. sulfuric acid are added and the flask shaken again. During the preparation it is important to keep the flask stoppered because the reagent is very readily reduced by atmospheric impurities. If protected, however, it seems to retain its activity indefinitely.

At the start of the addition of the silica gel the acid permanganate is a deep sage-green, but as the pellets absorb this green liquid, they themselves turn a dark green-brown. With use the pellets become colorless – an indication of complete reduction of the permanganate. The rotating joints of all three absorption tubes are lubricated with Apiezon stopcock grease.

Guard Tube and Mariotte Bottle. The usual Mariotte bottle and guard tube at the end of the absorption train are used. For reasons of convenience, however, the guard tube is separated from the carbon dioxide absorption tube by a 60-cm length of butyl rubber tubing (6 mm o. d., 1.5 mm wall). In the experiments with rubber connectors, a short section of 3-mm glass tubing was inserted in the end of this for a glass-to-glass connection with the carbon dioxide absorption tube, and the usual short length connector of heavy-walled impregnated rubber was employed. For experiments with ball and socket joints the short section of 3-mm glass was replaced by a similar piece bearing the small-size socket.

Procedure

The following details of procedure are considered important in our "rapid" carbon-hydrogen method.

Samples. A 3 to 5-mg sample is weighed out in the long, shallow, platinum combustion boat which is then inserted into the silica capsule, Fig. 1, and tapped down to the end. The capsule with its contents is next introduced into the combustion tube with its handle toward the incoming gas stream and is pushed along until its open end is about 5 cm from the small furnace.

Handling of the Absorption Tubes. The rate of flow of oxygen is set at 55 ml/min and the train is swept with oxygen for 20 minutes at the start of the day. The absorption tubes are closed before their removal from the train and are weighed filled with oxygen. They are not opened again until after reconnection to the combustion tube. Closure of the four stopcocks involved (including the one at the Mariotte flask) is always performed in reverse order, the water absorption tube being closed last.

The absorption tubes are not wiped, but are merely handled with soft, cotton gloves. In experiments with rubber connectors, however, the side arms were wiped and cleaned inside and outside as customary. Weighings were performed on an Oertling microchemical balance, Model 142 (damped), the carbon dioxide tube being weighed at the 10th minute after disconnection and the water tube at the 15th.

The Combustion. The capsule containing the boat and sample is heated with a Bunsen burner starting at the open end and working backward toward the closed end. It is important to hold the substance within the capsule so that pyrolysis of the sample takes place with a deficiency of oxygen. In most cases, burning of the sample requires from 7 to 10 minutes, and the total time for the combustion including any sweeping is about 15 minutes, a volume of 750 ml of oxygen being used.

Weighing Schedule. Weighing schedule and volume of oxygen used must be kept constant from analysis to analysis; otherwise variable figures for carbon and hydrogen may be obtained. Difficulties may delay the weighing of the sample so that it interferes with the weighing schedule of the absorption tubes. In such instances the weighing of the sample is postponed. The absorption tubes have to be weighed on time, but can then be set aside until the previously attempted weighing of the sample is completed. A short period of standing of the weighed absorption tubes has no effect on the subsequent analysis. Standing for more than 20 minutes after weighing, however, has been associated with high values. On the other hand, satisfactory analyses may be obtained even under these circumstances by applying the corrections for a blank performed under the conditions of the combustion. The sample is then weighed while the blank is performed or immediately after the weights of the absorption tubes have been determined.

Discussion of Results

Mere inspection of Tables I, II and III shows that the analytical figures obtained with defective rubber connectors are much too high while those with the ground glass joints are quite satisfactory. It should be re-emphasized that nothing in the combustion technique was changed between the two sets of data except the substitution of the ground joint equipment. Consequently it was quite surprising that the elimination of rubber connectors (or perhaps of the wiping technique) should immediately put the determination back in order. Although we do not as yet have satisfying proof of the cause of this phenomenon, we think that we have discovered a good clue to the solution of the problem. As a result we now contemplate a completely new experimental approach and are planning further work which we think will definitely prove the chemical identity of the agent producing the positive errors.

Statistical Analysis

In spite of the obvious difference between the two sets of data (rubber vs. ground joints), the results were subjected to statistical analysis in order to get a reliable comparison of accuracy and precision, the latter being of greater interest. A modified t test was applied to the data to compare the mean of each series of a given elemental analysis with the corresponding theoretical value in order to get an indication of the accuracy of that series. An F test was also made to compare the precision of the analytical figures obtained with each type of connection.

Modified t Test. The mean of a series is compared with the theoretical value to obtain a measure of accuracy. A 95% level of probability was considered applicable to the present case and for this level the critical t value in the table[7] is 2.26 for 9 degrees of freedom (10 analyses). Any of the calculated t values of Table V that is larger than this denotes bias in the series represented.

Table IV. Example of Statistical Calculation

Cystine (29.99% C)		Cystine (29.99% C)	
ΣX	= 300.51	n	= 10
$(\Sigma X)^2$	= 90,306.2601	$\overline{X}$	= 30.051
ΣX^2	= 9,030.8351	E	= 29.99
$\frac{(\Sigma X)^2}{n}$	= 9,030.6260	$\overline{X} - E$	= 0.061
Σ_x^2	= 0.2091	$\sqrt{\frac{s^2}{n}}$	= 0.0482
s^2	= 0.0232	t	= 1.27

where X = the carbon percentage of a given determination
n = the number of analyses

$$\Sigma_x^2 = \Sigma X^2 - \frac{(\Sigma X)^2}{n}$$

s^2 = the variance (s = standard deviation) = $\frac{\Sigma_x^2}{n-1}$
$\overline{X}$ = the mean of the carbon percentages of the series
E = the theoretical percentage of carbon
t = ratio of the difference between mean and theory to the standard deviation

$$t = \frac{\overline{X} - E}{\sqrt{\frac{s^2}{n}}} = 1.27.$$

Calculation of the t values for each series was made according to the example shown in Table IV. The calculated t values in Table V show that when absorption tubes with ball and socket joints are used, the three series of carbon values and one of the hydrogen values are free from bias; i. e. the probability is high that the deviations from theory

Table V. Calculated t Values for Standards Analyzed

	Rubber Connectors	Ball and Socket Joints
	*2.26**	*2.26**
Cystine-C	5.31	1.27
Tetraethyl ethanetetracarboxylate-C	3.34	0.88
Acetanilide-C	10.86	0.52
Cystine-H	11.75	1.50
Tetraethyl ethanetetracarboxylate-H	5.11	6.59
Acetanilide-H	7.73	3.58

* t value at the 95% probability level for 9 degrees of freedom.

in each series are occurring by chance. In the other two series (for ball and socket joints) the deviations from theory are not occurring by chance. Just why in these particular two series and not in the other four, we cannot explain. On the other hand, when rubber connectors are used, none of the series have deviations from theory that occur by chance. In each series there is evidence of bias. Thus it is proved in the cases of the three compounds studied, that, with ground joints on the absorption train, *the deviations of the carbon figures from theory are of a random nature and the figures themselves are indeed highly accurate as a comparison of their means with the corresponding theoretical values already suggests.* In contrast to this, when rubber connectors are used, the results tend to run high. The means of all series are higher than their theoretical values and the high calculated t values in comparison to the critical t value prove that both carbon and hydrogen figures are affected by some phenomenon which is not under control.

The F Test. The F test is a comparison of variances. In the present work it represents a comparison of variances derived from the several series of elemental analyses obtained with each type of connection. In the case of each compound analyzed both ways, ratios of the corresponding variances were set up. On the hypothesis that the use of ball and socket connections will give a better precision, the variances of the ball and socket experiments go into the denominators. If a calculated quotient exceeds the critical value in the statistical table of F at the level of probability selected, the variances do not represent the same statistical population and the hypothesis is valid; i. e. the use of ball and socket joints is more precise than the use of rubber. Such a significant difference will denote a cause operating with rubber connections but not with the ground joints.

A 95% level of probability was again selected since it had been used in the t test. The statistical table[8] gives an F figure of 3.18 at this level for 9 and 9 degrees of freedom (10 and 10 analyses).

Table VI. *F* Test, Comparison of Variances

Compound	*F*
	*3.18**
Cystine-C	8.61
Tetraethyl ethanetetracarboxylate-C	12.17
Acetanilide-C	2.10
Cystine-H	2.82
Tetraethyl ethanetetracarboxylate-H	33.7
Acetanilide-H	28.1

* *F* value at the 95% level for 9 and 9 degrees of freedom.

Calculated *F* values for six comparable series representing each of the two elements in the three compounds analyzed are given in Table VI. Only two of these, acetanilide-C and cystine-H, are below the value of 3.18 in the table of *F*. These two cases do not support the original hypothesis that the ball and sockets are superior; on the other hand, they do not contradict it. In the other four cases, however, the respective quotients exceed the critical *F* value which means that the use of ball and socket joints does indeed give a better precision in the determination of carbon and hydrogen.

Conclusions

The experimental evidence quite clearly indicates that high results can be correlated with the use of poor rubber connections. Any explanation of this fact must take into consideration the circumstance that correct results are obtainable with good rubber connections as well as with ground glass joints. In addition it must be kept in mind that the oxygen used is obviously pure and that the tube filling for the rapid combustion cannot be expected to give either water vapor or carbon dioxide to the gas stream. If leakage through ground glass joints is assumed to compensate for some positive error in the procedure, one is forced to assume that good rubber connections give a closely similar compensation; at the same time, there does not seem to be any source left for a positive error if the train for the rapid combustion is properly assembled and operated.

Therefore we are forced to suspect that the high figures with poor rubber connections are due to something that is either furnished or admitted by them and that this phenomenon cannot occur with ground joints. A theory of vapor release by rubber may not be too unreasonable if one thinks of the numerous additives that go into the compounding of rubber. These include: sulfur, some kind of accelerator, an antioxidant, and a plasticizer or "softener". Other evidences of gas release are the

tarnishing of silver (by S or H_2S) when kept for a time in a rubber stoppered container, and the familiar discoloration of white paper after exposure to certain kinds of rubber. Thus it appears possible that rubber may contain some compound of sufficient vapor pressure to diffuse into the oxygen stream and be collected in the absorption tube immediately following.

This theory of vapor release could also explain the necessity for frequent replacement of rubber connectors on certain occasions to "keep the results down". It could be that at such times the protective film of impregnating material on the inner wall of the rubber tubing has failed. The film may have been inadequate or too brittle from the start. In the latter instance it might be rubbed off with short use or might have become cracked when the rubber is stretched. Gas release from the rubber would then become possible and might continue until a new connector is substituted. The possibility of *both* blanks (CO_2 and H_2O) being high from the use of improperly treated rubber connections was hinted at by *Pregl* in his book[9] although at that time he was more concerned with the abnormal increase of only the calcium chloride tube.

We believe that it is now practicable to avoid these problems with spherical ground joints which are succesfully used in our laboratory for the performance of combutions in both the *Pregl* and the rapid method.

Acknowledgement

Acknowledgement is made to Mr. *Irving D. Carter* of the Mathematical Analysis Group in the Research Service Department of the Stamford Research Laboratory for his assistance in analyzing the statistical data obtained.

Summary

The effects of ground glass joints and rubber connections in the absorption train were studied by the performance of series of ten combustions each under closely controlled conditions provided by a modified method for rapid combustion, which is described in detail. Statistical tests support the assumption that the rubber connections seem responsible for the occasional occurrence of distinctly erroneous and usually high results in both the *Pregl* and the rapid method for the determination of carbon and hydrogen.

These disturbances do not appear with spherical ground glass joints which have been successfully used for a considerable time.

Zusammenfassung

Ein eingehend beschriebenes, modifiziertes Schnellverbrennungsverfahren wurde dazu benutzt, um die Wirkung sphärischer Schliffverbindungen an den Absorptionsröhrchen mit jener von Gummischlauchverbindungen unter

sorgfältig kontrollierten Versuchsbedingungen zu vergleichen. Statistische Auswertung der Ergebnisse bestätigt die Zulässigkeit der Annahme, daß die Gummiverbindungen tatsächlich die Schuld für das zeitweilige Versagen des Preglverfahrens wie auch der Schnellmethode zur Bestimmung des Kohlenstoffes und Wasserstoffes tragen.

Diese zeitweiligen Betriebsstörungen treten bei Verwendung sphärischer Schliffverbindungen, die sich im Laboratorium der Verfasser schon seit geraumer Zeit bewährt haben, nicht auf.

Résumé

Mise en œuvre d'une technique modifiée de combustion rapide, décrite en tous ses détails, pour la comparaison de l'emploi de tubes absorbeurs à joints rodés sphériques et à joints de caoutchouc dans des conditions rigoureusement contrôlées. Une étude statistique des résultats obtenus montre qu'il est possible d'admettre l'hypothèse de la responsabilité effective de l'emploi des joints de caoutchouc en ce qui concerne l'obtention temporaire de résultats incorrects, avec la technique de *Pregl* ou avec la méthode rapide de dosage du carbone et de l'hydrogène.

Ces perturbations temporaires ne se produisent pas lorsque l'on emploie des joints rodés sphériques, comme le montre la longue expérience déjà acquise dans le laboratoire de l'auteur.

Literature

[1] *M. Korshun* and *N. Gel'man*, Novye Metody Elementarnogo Mikroanaliza (New Methods of Elementary Microanalysis). Moscow-Leningrad: State Scientific Publishers of Chemical Literature. 1949. pp. 27—55.

[2] *P. Elving* and *W. McElroy*, Ind. Eng. Chem., Analyt. Ed. **13**, 660 (1941).

[3] *R. Belcher* and *C. Spooner*, J. Chem. Soc. London **1943**, 313.

[4] *G. Ingram*, Analyst **73**, 548 (1948).

[5] *A. Prater*, Ind. Eng. Chem., Analyt. Ed. **12**, 184 (1940).

[6] *J. Kuck*, *P. Altieri* and *M. Arnold*, Mikrochim. Acta [Wien] **1956**, 1544.

[7] *R. Anderson* and *T. Bancroft*, Statistical Theory in Research. New York: McGraw-Hill Book Co. 1952. p. 385.

[8] l. c. 7, p. 386.

[9] *F. Pregl*, Quantitative Organic Microanalysis, 2nd Ed., translated by *E. Fyleman*. Philadelphia: P. Blakiston & Co. 1924. pp. 43—44.

Aus dem Biochemischen Institut der medizinischen Fakultät der Universität Alexandrien, Ägypten

Objektträger und Mikroskopierschale zur Züchtung und Untersuchung von Kristallen mit dem Polarisationsmikroskop

(Kurze Mitteilung)

Von

B. Flaschenträger und **Mohamed Soliman Zein**

Mit 3 Abbildungen

(Eingelangt am 27. April 1956)

Die Untersuchung künstlicher Kristalle mit dem Polarisationsmikroskop erfordert eine plane Auflage wohlausgebildeter, unbeschädigter

Abb. 1. Objektträger mit aufgekittetem Rand (Leitz)

Kristalle[1]. Bei der Dickenmessung der Kristalle darf kein Lösungsmittel zwischen Kristall und Objektträger sein. Daher sind Kristalle aus Mutterlaugen, auf den Objektträger gebracht, ungeeignet. In der Mineralogie

Abb. 2. Objektträger mit eingeschliffener planer Vertiefung (Leitz)

verwendet man meist Dünnschliffe, und dies ist einer der Gründe, warum die Methoden der Kristallographen sich bisher nur vereinzelt in den chemischen Laboratorien eingeführt haben.

Bringt man einen Tropfen einer Lösung auf einen Objektträger, so verdampft das Lösungsmittel meist vom Rande her und die Substanz kristallisiert dann in dichten, aber ungeeigneten Kristallaggregaten aus. Nur selten ist ein wohlausgebildeter Einzelkristall zu finden. Enthält der Objektträger auch nur eine Spur Fett, so wölbt sich die wäßrige Lösung des aufgebrachten Tropfens halbkugelförmig und gibt Konzentrationsdifferenzen vom Rande her. Wir versuchten daher Spezialobjektträger, die uns die Firma Leitz, Wetzlar, in dankenswerter Weise herstellte.

Diese Objektträger ermöglichen die Verdunstung des Tropfens auf fast planer Oberfläche. Der aufgekittete Glasrand konnte allerdings den

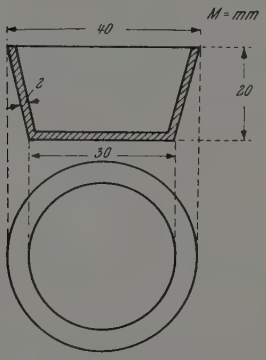


Abb. 3. Mikroskopierschale (Schott und Gen.)

Reinigungsprozeduren nicht standhalten. Der plan eingeschliffene Objektträger bewährte sich besser, gab aber häufig ein zu kleines Feld zur Auswahl der Kristalle. Auch ist das Einschleifen einer runden, planen Vertiefung schwierig.

Wir brauchten daher neben den Objektträgern ein Gefäß, um größere Mengen verd. Lösungen langsam an der Luft oder im Exsikkator eindunsten zu lassen. Nach zahlreichen Versuchen, bei denen uns die Firma Paul Haack, Wien, und Herr *Bieunais* vom National Research Council in Cairo, freundlicherweise unterstützten, konnte uns die Firma Schott und Gen., Mainz, die oben abgebildete „Mikroskopierschale" (Abb. 3) herstellen, die auch Wasserbadtemperatur verträgt und sich bei uns gut bewährt hat. Man kann aus vielen Kristallen den bestgeeigneten auswählen und sofort sein konoskopisches Bild untersuchen. Auch bei der Untersuchung von Eiern von Schistosoma haematobium ist das plane Gesichtsfeld der Mikroskopierschale günstiger als das konkave eines

Uhrglases[2]. Wir glauben, daß sich die Mikroskopierschale in vielen Laboratorien bewähren wird.

Literatur

[1] *A. Rittmann* und *B. Flaschenträger* in *Hoppe-Seyler/Thierfelder*, Handbuch der physiologisch- und pathologisch-chemischen Analyse. 10. Aufl., 1. Bd. Herausgegeben von *K. Lang* und *E. Lehnartz*. Berlin: Springer-Verlag. 1953. S. 1.

[2] *B. Flaschenträger* und *Y. Seddik*, Alexandria Med. J., im Druck.

Buchbesprechungen

Handbuch der Physik. Herausgegeben von *S. Flügge*. Bd. XXXIII: Korpuskularoptik. Mit 492 Abb., VI, 702 S. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer-Verlag. 1956. Ganzl. DM 122,50.

Die außerordentliche Entwicklung, die in den letzten 30 Jahren auf dem Gebiete der Optik geladener Partikel unter Verwendung elektrischer und magnetischer Felder stattgefunden hat, wird am besten dadurch gekennzeichnet, daß die letzte Ausgabe des Handbuches in ihrem Generalindex das Wort Elektronenoptik überhaupt nicht und, abgesehen von den ersten Beta- und Massenspektrographen, auch keine praktischen Anwendungen dieses Gebietes enthielt. Heute hingegen umfaßt der vorliegende Band „Korpuskularoptik" bereits nur mehr die grundlegenden Abschnitte dieses Gebietes, während andere Teile, wie Beschleunigungsanlagen oder Neutronenoptik mittels inhomogener Magnetfelder, anderen Bänden des Handbuchs vorbehalten bleiben.

Der erste Beitrag von *D. Kamke* befaßt sich mit den Methoden zur Erzeugung der Ladungsträger (Elektronen und Ionen) und zur Erzielung eines von der Quelle ausgehenden Strahlbündels; dabei wird die Strahlerzeugung mit und ohne Berücksichtigung der Raumladungseffekte diskutiert. Bemerkenswert ist die wiederholte Zusammenfassung der Resultate vieler Originalarbeiten in einheitlichen Diagrammen, die auf diese Weise sehr viel Tatsachenmaterial auf knappstem Raum vereinigen.

Der hervorragende Artikel *W. Glasers* über Elektronen- und Ionenoptik umfaßt die komplizierte Theorie dieses Gebietes in erstaunlicher Vollständigkeit: Von den Bewegungsgleichungen ausgehend werden die Eigenschaften der unter der Einwirkung elektrischer und magnetischer Felder auftretenden Bahngesamtheiten dargelegt. Neben den für die Elektronenmikroskopie bedeutungsvollen rotationssymmetrischen Feldern und der ausführlichen Diskussion der dabei auftretenden Linsenfehler, werden auch Systeme mit gekrümmter Hauptachse erörtert, die in vielen kernphysikalischen Apparaturen Anwendung finden. Auch das für die Erreichung höchster Teilchenenergien in Beschleunigungsmaschinen wichtige „strong-focusing"-Prinzip ist hier ausführlich behandelt. Eine wellenmechanische Theorie der elektronenoptischen Abbildung und die daraus resultierenden Auflösungsgrenzen des Elektronenmikroskops sowie eine allgemeine Theorie der Raumladungseinflüsse beschließt diesen Beitrag, dessen Lektüre beim Leser allerdings einige Kenntnis der theoretischen Physik voraussetzt.

Den drei weitest fortgeschrittenen Anwendungsgebieten der Korpuskularoptik — Elektronenmikroskopie, Massenspektroskopie und Betaspektroskopie — ist im folgenden je ein Beitrag gewidmet. Hier werden vor allem die Konstruktionsprobleme dieser Apparate und die bisher entwickelten Typen dargestellt, aber auch interessante Abschnitte der experimentellen Arbeits-

technik (z. B. Bedampfungsverfahren zur Gewinnung elektronenmikroskopischer Präparate, Quellenherstellung für Betaspektrometer) erörtert. Diese von *S. Leisegang, H. Ewald* und *T. R. Gerholm* stammenden Beiträge zeichnen sich durch hervorragendes Bildmaterial vor allem von Konstruktionsteilen aus und geben beginnend mit den grundlegenden Anfangstypen dieser Apparate ein ausgezeichnetes Bild des Entwicklungsstandes unter reichlicher Zitierung der neuesten Literatur. Eine sehr praktische sechsstellige Tabelle zur Umrechnung von Bahnkrümmungsradius auf Elektronenenergie sei noch erwähnt. *P. Weinzierl*-Wien

Microscopy of Ceramics and Cements, Including Glass, Slags, and Foundry Sands (Mikroskopie keramischer Massen und Zemente, einschließlich Gläser, Schlacken und Formsande). Von *Herbert Insley*, Consulting Mineralogist, Washington, N. B. S., und *Van Derck Frechette*, Professor of Ceramic Technology, State University of New York, College of Ceramics, Alfred University, Alfred, N. Y. 286 S. New York: Academic Press Inc., Publ. 1955. Geb. $ 7.50.

Das vorliegende Buch ist in erster Linie für den Silikatchemiker geschrieben. Es stellt kein ausführliches Lehrbuch dar, sondern zeigt vor allem die vielseitigen Anwendungsmöglichkeiten des Polarisationsmikroskops als wichtiges Hilfsmittel zur Identifizierung oxydischer und silikatischer Stoffe. Neben der Differentialthermoanalyse, der Absorptionsspektroskopie und der röntgenographischen Analyse hat das Mikroskop seine Stellung als wichtigstes Universalinstrument des modernen Laboratoriums behauptet. Die Anwendungsmöglichkeiten des Mikroskops sind äußerst zahlreich. Unter anderem dient es zur Identifizierung von Mineralien, Teilchengrößenbestimmung, Spannungsmessung, Härtebestimmung, Bestimmung der Porosität, zur quantitativen Analyse von Materialien in bezug auf die vorliegenden Phasen, Messung der optischen Konstanten, Bestimmung des Schmelzpunktes usw. Obwohl das Polarisationsmikroskop in der keramischen Industrie mehr verwendet wird als in anderen Zweigen der chemischen Industrie, existierte bisher keine prägnant zusammengefaßte Darstellung, die sich mit der Verwendung dieses Instrumentes speziell für keramische Zwecke beschäftigt. Diese Lücke in der keramischen Fachliteratur auszufüllen, soll wohl der Zweck dieses Buches sein.

In erster Linie wurden jene Methoden der Mikroskopiertechnik berücksichtigt, die am wichtigsten für die Unterscheidung keramischer Rohstoffe, Porzellan, feuerfester Materialien, von Glas, Zement, Email, Baukeramik, Schleifmittel, Gießereisand und Schlacken sind. Die einleitenden Kapitel befassen sich daher damit, die wichtigsten Einzelheiten und Anwendungsgebiete der verschiedenen Mikroskope einschließlich Stereomikroskop, Metallmikroskop und Elektronenmikroskop zu beschreiben. Im dritten Kapitel wird — ohne daß näher auf die Theorie eingegangen wird — sehr gut verständlich eine kurze Zusammenstellung der wichtigsten Grundbegriffe der Kristallographie sowie der kristalloptischen Bestimmungsmethoden gegeben. Anschließend wird die oft schwierige Vorbereitung der Materialien für die mikroskopische Untersuchung, die Anfertigung von Dünnschliffen und Anschliffen, verschiedene Präparationsmethoden einschließlich des Einbettens der zu mikroskopierenden Probe und der für eine erfolgreiche Präparatherstellung wesentlichen künstlichen Porenfüllung beschrieben. Danach werden einige Methoden zur Bestimmung der Teilchengrößenverteilung, Spannungsmessung und die mikroskopische quantitative Analyse besprochen.

Nur kurz wird das Abdruckverfahren für Oberflächenuntersuchungen behandelt, da es wohl hauptsächlich für elektronenmikroskopische Untersuchungen in Frage kommt. Doch auch bei Gläsern, Emaillen und Gipsen leistet dieses Verfahren äußerst wertvolle Dienste. Im Kapitel über keramische Rohmaterialien wird die mineralische Zusammensetzung dieser Rohstoffe für Keramikwaren und Zemente und deren mikroskopische Identifizierung behandelt und besonders die Änderung der verschiedenen optischen Charakteristika beim Erhitzen berücksichtigt. In den nun folgenden Abschnitten werden ausführlich besprochen: Porzellan, Steinzeug, Steatit, Glasuren, feuerfeste Produkte, Glas, Zement, Email, Baukeramik, Gießereisande, Schlacken und Schleifmittel. Dabei werden die Untersuchungsmethoden und -ergebnisse für jedes spezielle Gebiet zusammen mit kurzen Erläuterungen der Technologie des betreffenden Materials gebracht, um ein zusammenhängendes Bild zu vermitteln.

Die am Ende jedes Kapitels angegebene reichhaltige Literaturzusammenstellung ermöglicht es, zum genaueren Studium die betreffenden Originalarbeiten nachzulesen. Zum Abschluß sei noch hervorgehoben, daß das besprochene Buch sehr übersichtlich und leicht verständlich geschrieben ist, wozu auch die zahlreichen Abbildungen wesentlich beitragen. Diese sind größtenteils sehr scharf und gut gewählt. Daß sich darunter auch einige verschwommene befinden, ist nicht auf mangelhafte Photographie, sondern auf die Schwierigkeiten bei vielen keramischen Proben mit ihren Absorptions- und Innenreflexionseffekten zurückzuführen, die jeder kennt, der sich schon damit beschäftigt hat.

Der Zweck des Buches, die Methoden der mikroskopischen Untersuchung speziell für die verschiedenen Zweige der keramischen Industrie aufzuzeigen und die Auswertung mikroskopischer Beobachtungen für den praktischen Betrieb zu erleichtern, scheint damit weitgehend erfüllt zu sein. Papier und Druck sind ausgezeichnet. Das Buch kann jedem Silikattechniker, der sich mit Prüfung und Forschung beschäftigt bzw. beschäftigen will, empfohlen werden.

E. Eipeltauer-Wien

Reinhard Krzikalla: **Rechentafeln zur chemischen Elementar-Analyse.** 232 S. Weinheim/Bergstraße: Verlag Chemie. 1956. Ganzl. DM 12,—.

Die vorliegenden Rechentafeln zur Elementaranalyse verfolgen den Zweck, die Arbeit des Chemikers bei der Ausrechnung von Analysendaten zu erleichtern, so daß er nicht mehr zum Logarithmenbuch greifen muß. Hierzu hat der Autor dieser Prozenttabellen eine neuartige Systematik entwickelt, bei der die Vielfachen der einzelnen Elemente in Abhängigkeit von ganzen Molgewichtszahlen (bis 1000) tabelliert sind. Da aber die tatsächlichen Molgewichte meist nicht ganzzahlig sind, ist eine Interpolationstabelle beigegeben, mittels der die Tabellenwerte auf die genauen theoretischen Werte korrigiert werden können. Dieses neue System erlaubte eine sehr übersichtliche Tabellierung; dabei konnte der Umfang des Buches, selbst bei Aufnahme aller in der Elementaranalyse wichtigen Elemente, wie Halogene, Schwefel, Arsen, Phosphor, Bor, Silicium und viele Metalle, auf ein Minimum beschränkt werden.

Älteren Werken dieser Art, die auf der Systematik des „Beilstein" beruhen, scheinen diese Prozenttabellen insofern überlegen zu sein, als man mit ihrer Hilfe nicht nur bei gegebener Bruttoformel die theoretischen Werte einer Verbindung errechnen, sondern auch umgekehrt — zufolge der Übersichtlichkeit — von Analysendaten auf eine Bruttoformel schließen kann.

Des weiteren umfassen die älteren, wesentlich umfangreicheren Tabellenwerke nur C-, H-, O-, N-(S-)Verbindungen, ein Umstand, der ihrer allgemeinen Verwendbarkeit Abbruch tat, obwohl man einwenden mag, daß sie ein schnelleres Auffinden der theoretischen Werte ermöglichten.

Sehr zu begrüßen ist ferner die Aufnahme einer Tabelle des spezifischen Verbrauches zur schnellen Ermittlung des Äquivalentgewichtes bei volumetrischen Analysen, die von *F. Kuffner* ausgearbeitet wurde.

Die ausgezeichnete und dauerhafte Ausführung des Buches seitens des Verlages ist als vorbildlich hervorzuheben.

Durch die erwähnten Vorteile werden diese Rechentafeln besonders für den Analytiker von Nutzen sein. *F. Schöller*-Wien

A. Mayer and *W. J. Price:* **Chemical and Spectrographic Analysis of Magnesium and its Alloys.** Foreword by *G. L. Bailey.* Manchester: Magnesium Elektron Ltd. 1954. (Price 3 Guineas.)

Das Buch beinhaltet eine Sammlung in der Praxis erprobter Analysenmethoden für alle in Magnesium und seinen Legierungen interessierenden Elemente. Da die Technik der Magnesiumlegierungen und damit auch deren Analyse stark im Fluß ist, wurde das Buch in Form eines Ringbuches herausgebracht, wodurch spätere Änderungen oder Ergänzungen leicht vorgenommen werden können. Dieses System bedingt auch die vielleicht etwas ungewohnte Seitenbezeichnung.

Im ersten Teil des Werkes werden chemische und physikalisch-chemische Methoden angegeben; im zweiten Teil, der etwa ein Drittel des Buches umfaßt, werden die spektrographischen Methoden besprochen. Dabei erscheint das Kapitel über Prinzip und Apparate von geringem Wert, da es zu einer wirklichen Einführung zu kurz gefaßt ist, für den erfahrenen Spektroskopiker aber kaum interessierende Gesichtspunkte enthält. Die folgenden Kapitel über Photometrie, Fehlerdiskussion und Routineanalyse bringen eine Anzahl wertvoller Ratschläge für den Praktiker. Das letzte Kapitel über Quantometrie ist wieder recht kurz behandelt, obwohl die automatische Analyse für die laufende Betriebskontrolle zweifellos von steigender Bedeutung ist.

Wenn auch infolge der Spezialisierung des behandelten Gebietes durch das vorliegende Buch nur ein eingeschränkter Interessentenkreis angesprochen wird, stellt es für den Analytiker ein nützliches Hilfsmittel dar. Es ist zu hoffen, daß das Buch durch die Herausgabe von Ergänzungsblättern stets dem neuesten Stande angepaßt bleiben wird. *J. Derkosch*-Wien

Moderne Methoden der Pflanzenanalyse (Modern Methods of Plant Analysis). Herausgegeben von *K. Paech* und *M. V. Tracey.* In vier Bänden. Bd. I: Mit 215 Abb. XVIII, 542 S. 1956, Ganzl. DM 108.—; Bd. II: Mit 48 Abb. XIII, 626 S. 1955, Ganzl. DM 110.—; Bd. III: Mit 77 Abb. XIII, 761 S. 1955, Ganzl. DM 138.—; Bd. IV: Mit 82 Abb. XV, 766 S. 1955, Ganzl. DM 145.—. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer-Verlag.

Die Herausgeber dieses Werkes haben sich das Ziel gesetzt, den analytischen Teil des Handbuches von *G. Klein* durch Darstellung der seither hinzugekommenen Arbeitsmethoden zu ersetzen bzw., wo noch möglich, zu ergänzen. Es ist bemerkenswert, daß diese Absicht von dem Team, dessen Mitwirkung sich die Herausgeber sichern konnten und das zum überwiegenden Teil aus europäischen Autoren bzw. solchen aus dem Commonwealth besteht, in ganz ausgezeichneter Weise erreicht worden ist.

Wie im älteren Werke ist der erste Band der allgemeinen Methodik gewidmet, wobei Aufarbeitung, Nachweis, Trennung und Bestimmung in gleicher Weise Berücksichtigung finden und insbesondere die neuesten Verfahrensweisen, etwa Verteilungsmethoden aller Art einschließlich Gas-Liquid-Chromatographie, biologische Bestimmungsmethoden, radioaktive und andere Isotope, Instrumentalverfahren usw. gebührend Berücksichtigung finden. Klare Sprache und gute Abbildungen ergänzen die auch sachlich gute Darstellung und vermeiden es, von den beschriebenen Methoden sozusagen abzuschrecken, wie dies in ähnlichen Werken bisweilen durch übermäßige Betonung apparativer oder methodischer Schwierigkeiten vorkommt.

Von den folgenden Bänden behandelt Band 2 die Kohlenhydrate und ihre Polymeren, die Fette und andere Derivate der Säuren, Alkohole und andere einfachere Verbindungsklassen, Band 3 die ganze Isoprenfamilie einschließlich der Steroide sowie kompliziertere stickstofffreie Verbindungsklassen, schließlich Band 4 die stickstoffhaltigen, natürlich vorkommenden Verbindungen.

Die einzelnen Kapitel, von zahlreichen Fachleuten verfaßt, sind nach ziemlich einheitlichen Gesichtspunkten bearbeitet, Überschneidungen werden bewußt vermieden. Neben der engeren Fragestellung des Gesamtwerkes sind vielfach Kapitel vorhanden, welche die Zusammenhänge innerhalb der behandelten Stoffklasse und die mit anderen Stoffklassen darlegen, z. B. bei den Zuckerphosphaten, im Abschnitt über Thiamin, bei den Triterpenen u. a. m.

Durchwegs ist auch die neueste Literatur weitgehend berücksichtigt; dem wertvollen Inhalt entspricht die ausgezeichnete Ausstattung des Werkes und der sorgfältige Satz. Rezensent möchte nicht zu Details des von so vielen ausgezeichneten Autoren zusammengetragenen Wissens Stellung nehmen, es kann aber kein Zweifel bestehen, daß nur in unbedeutenden Einzelheiten Wünsche offengeblieben sind.

Jedem Bande ist ein deutsches und ein englisches zweisprachiges Register beigegeben. Ein Gesamtregister über das Werk würde die Sucharbeit in manchen Fällen erleichtern.

Das vorliegende Standardwerk kann ohne Einschränkung empfohlen werden, und Interessenten dafür sind in zahlreichen Sparten der Naturwissenschaften zu finden. *F. Kuffner*-Wien

Herausgeber, Eigentümer und Verleger: Springer-Verlag in Wien, I., Mölkerbastei 5. — Für den Inhalt verantwortlich: Prof. Dr. *Michael Karl Zacherl*, Wien, XIX., Chimanistraße 21.
Druck: Manzsche Buchdruckerei, Wien, IX., Lustkandlgasse 52